This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Dec., 1887
Accessions No. 35714 Shelf No.
CHEMISTRY LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMAZEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. XVII. JAHRGANG.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1886.

CHEMISTRY
LIBRARY

35714

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Dühring's neues Grundgesetz zur rationellen Physik u. Chemie (E. O. v. Lippmann) 753.

Gase.

Dämpfe und Nebel (R. v. Helmholtz) 513. Gasförmiger und flüssiger Zustand der Materie (S. v. Wroblewski) 865. Geschichte des kritischen Punktes der Kohlensäure (Hovestadt) 865.

Flüssigkeiten.

Spannung der Quecksilberdämpfe (Ramsay und Young) 129. 513. Berechnung der Ausdehnung der Flüssigkeiten (Bartoli u. Stracciati) 401. Strömung von Flüssigkeitsgemischen durch kapillare Röhren (Gerstmann) 785. Natur der Flüssigkeiten (Ramsay) und Young) 865.

Wärme.

Bestimmung der kritischen Temperatur in opaken Röhren (Nadejdine) 401.

Elektrizität.

Effluviographie (Tommasi) 657.

Elektrolyse chemischer Verbindungen (Tommasi) 209. Bestimm. d. elektrochemischen Äquivalents des Silbers (F. u. W. Kohlrausch) 210. Elektrolyse der Salze (Renard) 257. Verw. von Eisen zu galvan. Batterieen (Coleman) 514. Apparate für elektrochem. Unters. (v. Klobukow) 657. Elektrochem. Studien (Ostwald) 657. Elektromotorische Kräfte bei Einw. von Kadmium auf Jod (Laurie) 657. Galvanische Elemente (Jahn) 657. Bestimmung magnetischer Momente (Köpsel) 865. Elektrolyse organischer Substanzen (Habermann) 866.

Magnetische Rotation von Mischungen (Perkin) 866.

Thermoelektrische Mafsbestimm. (Salzmann) 513. Elektromotor. Kraft der Thermoelemente (Ebeling) 785.

Licht.

Fluoreszenz der Manganverbindungen (Lecoq de Boisbaudran) 866.

Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen durch versch. optische Gläser (Schjerning) 513. Absorptionspektra des Sauerstoffes (Janssen) 658. Fluoreszenz der Wismutverbindungen (Lecoq de Boisbaudran) 866. Photographie des Spektrums (Eder) 866. Wirk. von Farbstoffen auf Bromsilber (Eder) 866.

Bei der Beugung des Lichtes auftretende Beugungserscheinungen (Wien) 513.

Magnetische Zirkularpolarisation (Perkin) 129. Reflexion (K. Schmidt) 866.

Sonnenspektrum (Eder) 258. Sensibilisierende Wirk. von Farbstoffen auf Chlor- und Bromsilber (Eder) 402. Chem. Wirk. des Lichtes (Vogel) 785.

Apparate.

Quecksilberluftpumpe (Geifsler) 260. Apparat zur direkten Bestimm. des spez. Gew. von Gasen (Lux) 265. 402. 658. Pyknometer (R. Schulze) 513.

Brütofen, Regulator dazu (Sahli) 658. Thermoregulator (Dafert) 658. Heber (Dafert) 658.

Trockenelemente (W. v. Beetz) 129. Akkumulatoren (Planté) 220. Apparat zum Messen des elektr. Widerstandes von Flüssigkeiten (Reinold) 402. Periodisches Gesetz (Reynolds) 659. Leclanché-Elemente (F. v. Becker) 943.

Leuchtgas-Sauerstoffgebläse und Zirkonlicht (Linnemann) 260. Chromatische Photometrie (Abney und Festing) 402. Beweglicher Objekttisch (Cramer) 514. Mikrometerschraube bei Mikroskopen (Schiefferdecker) 514.

Apparat zum Austrocknen von Niederschlägen (Jolles) 737. Apparat zur Bestimm. der Zersetzungstemperatur von Salzen

(Bailey) 658. Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten (Neumann) 265. Beständiger Wäscher (P. Raikow) 769. Ein sich depolarisierendes Element (Stanecki) 46. Einfacher Extraktionsapparat (Barthel) 515. Extraktion von Alkohol, Äther etc. (Bensemann) 677. Forcierter Kühler mit Gasfänger (Olberg) 259. Kalorimeter (F. Fischer) 402. Laboratoriumsapparate (Walter) 898. Pipette zur Bestimm. des spez. Gewichts von Flüssigkeiten (Amat) 514. Pneumatischer Speiseapparat (Laube) 897. Rössler's Tiegelschmelzofen 160. Saugapparat (Molnar) 897. Sicherheitslampe (Mercier) 655. Thermoregulator (Kalecsinszky) 658. Thermostaten (Rohrbeck) 705. Trocken- und Erhitzungsapparate (Victor Meyer) 264. Umschalter für Gas- und Flüssigkeitsströme (Obach) 130. Verbrennungsöfen (Schober) 658. Wolff'sche Sicherheitslampe 684.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Trockne Destillation (Mills) 3. Gehalt von Feuchtigkeit, welche Schwefelsäure in einem Gas zurückläfst (Morley) 4. Anw. der Kryoskopie zur Bestimm. des Molekulargewichtes (Raoult) 17. Verbrennungswärme der Äther einiger organischer Säuren (Luginin) 49. Numerische Gesetze des chemischen Gleichgewichtes (Le Chatelier) 50. 114. Theorie der Kältemischung (Potier) 50. Spannung der gesättigten Dämpfe (Sarrau) 50. Eine Art, die Siedepunkte zu berechnen (Groshans) 65. Molekulargewichte (Pickering) 65. Chemischer Charakter und Drehungsvermögen aktiver Substanzen (Oudemans) 65. Hydrate der Arsensäure (Joly) 66. Siedepunkt und Schmelzpunkt (Groshans) 66. Mittel, die Reinheit flüchtiger Körper festzustellen (Duclaux) 113. 789. Charakteristische Gleichung der Kohlensäure (Sarrau) 113. Valenz (Pickering) 113. Bestimm. der Dampfdichte wasserhaltiger Körper (Nilson und Pettersson) 130. Lichtbrechungsvermögen chemisch. Verbindungen (Kannonikoff) 130. Chemische Neutralität der Salze (Berthelot) 177. Relation zwischen Molekularstruktur u. Spektrum der Kohlenstoffverbb. (Hartley) 353. Der chemische Gleichgewichtszustand (Van t'Hoff) 353. Molekularkräfte (Seelig) 354. Bestimm. des Siedepunktes (Ramsay u. S. Young) 354. Chemisches Gesetz (Carnelly) 354. Bunsen's Eiskalorimeter (Boltzmann) 354. Euchlorin (Boltzmann) 354. Einw. des elektrischen Lichtes auf chemische Verbb. (Armstrong) 354. Dissociation der Verbindung $NH_4Br\,3\,NH_3$ (Roozeboom) 498. Dissociation flüssiger Verbindungen (Roozeboom) 498. Austrium (Lecoq de Boisbaudran) 516. Erstarrungsgesetz (Thymol und Naphtol) (Raoult) 548. Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff (Dixon) 549. Gegenseitige Einw. von Kohlenoxyd, Wasser- und Sauerstoff (Armstrong) 548. Dissociation d. Calciumcarbonats (Lechartier) 549. Berechnung von Atomgewichten (Van der Plaats) 561. Wasserhaltige Salze (Müller-Erzbach) 562. Verbrennungswärme der Fettsäuren (Luginin) 566. Berechnung der Zusammensetzung der Dämpfe (Langlois) 564. Verbrennungswärme der Zuckerarten (Berthelot und Vieille) 564. Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen (Berthelot) 609. Krystallwasser in Lösungen (Nicol; Pickering) 609. 849. Krystallwasser (Pickering) 609. Atomvolum und spez. Volum (Lossen) 658. Physik. Eigensch. flüssiger Verbindungen (Gartenmeister) 658. Dissociation d. Untersalpetersäuredampfes (Ed. und Lad. Natanson) 658. Das Prinzip der Äquivalenz beim chemischen Gleichgewicht (Le Chatelier) 659. 786. Neues Element im Samarskit (Crookes) 660. Selenide (Fabre) 660. Einige Annäherungen zwischen Chemie und Physik (Colson) 660. Teilung einer Base zwischen zwei Säuren (Sabatier) 714. Löslichkeit der Chloride in Wasser bei Gegenwart v. Chlorwasserstoffsäure (Jeannel) 756. Elektrische und thermische Eigensch. von Salzlösungen (J. Moser) 756. Cholinartige Verbindungen (Niemitowicz) 760. Die Schwingungsknotentheorie (Teplow) 786. Der Atomaufbau in den chemischen Verbindungen (Allen) 786. Spez. Gewichte von Lösungen (Gerlach) 786. Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen (J. Thomsen) 789. Reaktion von Bariumcarbonat auf Natriumsulfat (Spring) 849. Das Volumgesetz in der Chemie (Hunt) 849. Reaktion der Ferrisalz und der Oxalsäure (Lemoine) 850. Spannung des trockenen Ammoniumdicarbonats (Berthelot und André) 867. Zers. des Ammoniumdicarbonats durch Wasser (Berthelot und André) 868. Natur der Lösungen (Pickering) 898. Aufbewahr. von Gasen über Quecksilber (Dixon) 898. Die Chemie der Ägypter (Berthelot) 898. Gesättigte Salzlösungen für das Wasserbad 942.

Thermochemie.

Verbrennungswärme der Subst. der fetten Reihe (Luginin) 18. Spezifische Wärmen,

spez. Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren (Lüdeking) 66. Verbrennungswärme einiger Amine (A. Müller) 66. Thermische Unters. über die Glyoxylsäure (de Forcrand) 113. Antimonsulfid (Berthelot) 130. Multiple Zustände des Antimonsulfürs (Berthelot) 133. Reziproke Reaktionen und Gleichgewichtszustände zwischen Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Antimonsalze (Berthelot) 133. Bromsubstitutionsprodukte der mehratomigen Phenole (Berthelot und Werner) 177. Isomerie in der aromatischen Reihe (Berthelot und Werner) 177. Unterphosphorsäure (Joly) 177. 338. Wärmewert des Benzols (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 266. Gesetz der thermischen Konstanten (Tommasi) 266. Isomerie in der aromatischen Reihe (Berthelot u. Werner) 268. Selenite des Kaliums und Natriums (Fabre) 339. 358. Einfl. der Temperatur auf die Verbindungswärme (Pickering) 355. 660. Wärmewert der Oxybenzole (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 545. Verbrennungswärme des Benzols (Thomsen) 547. 548. — (Thomsen; Stohmann) 547. 548. Verbrennungs- u. Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe (Berthelot und Vieille) 562. Kalorim. Unters. der Salze (Tilden) 609. Umwandlungswärme d. glasigen Selens (Fabre) 659. Selenide der Alkalierdmetalle (Fabre) 660. Chromate (Sabatier) 715. Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure (Fabre) 716. Bildungswärme der Selenide (Fabre) 758. Bromsubstitutionsprodukte der aromat. Reihe (Werner) 789. Legierungswärme von Blei und Zinn (Spring) 798. Wärmewert der Homologen des Benzols (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 898. Sättigung von normaler Arsensäure (Blarez) 850. Reaktion von Ammoniak und Magnesium (Berthelot) 900. Neutralisationswärme der Malon-, Tartron- und Äpfelsäure (Gall und Werner) 902. Neutralisationswärme von Säuren (Gall u. Werner) 903.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Vorlesungsversuche.

Stickoxydul und Stickoxyd, volum. Zusammensetzung (Keiser) 516. 580. Reinigung thiophenhaltigen Phenols (Willgerodt) 519. Darst. von Kalium- u. Natriumsuperoxyd als Vorlesungsversuche (Bolton) 661. Darst. von Ferraten (Bloxam) 661.

Mineralwasserfabrikation (Zechlin) 289. Krystallisation durch Diffusion (Guignet) 904.

Metalloide.

Sauerstoff.

Aktivierung des Sauerstoffs durch Wasserstoff (Hoppe-Seyler) 81. Dichte der flüssigen Luft und Atomvolum des Sauerstoffs (Wroblewski) 529. Atomvolum des Sauerstoffs (Amagat) 530.

Luft.

Kohlensäuregehalt der Luft (Spring u. Rohland) 81. Schwankungen im Kohlensäuregehalt der atmosph. Luft (Wollny) 289. Kohlensäuregehalt der Londoner Luft 290. Luft, Chem. Beschaffenheit in Brandenburg a. H. (Breslauer) 661. Sauerstoffgehalt der Waldluft (Ebermayer) 770.

Ozon.

Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors (Engel) 33. Ausströmungsozonometer (Mulder) 83. Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen (Mac Leod) 641. 789.

Schwefel.

Reinigung d. Schwefelsäure (Kupferschläger) 33. Löslichkeit des Schwefels in Alkohol (Bloxam) 417. Volumgewicht der Schwefelsäure (Kissling) 465. Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure (Spring u. Bourgeois) 662. Haloidderivate des Schwefels (Spring und Lecrenier) 663.

Selen.

Einw. von Chlor auf Kaliumselenocyanat (Verneuil) 689. Verh. des Selens zum Licht (Kalischer) 850.

Chlor.

Zersetzung des Kaliumchlorats beim Erhitzen (Teed) 66. Chlormonoxyd (Garzarolli-Thurnlackh u. Schacherl) 83. Absorption von Chlor durch Kohle (Berthelot und Guntz) 115. Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht (A. Popper-Pebal) 115. Bereitung von Chlorgas (Taylor) 178. Alkalische Haloidsalze, Einw. von Luft (Georgeu) 531. Chem. Wirk. des Lichts auf Knallgas (Pringsheim) 790. Oxydation d. Chlorwasserstoffsäure (Backelandt) 789.

Jod.

Einw. von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jodtrichlorid (Bassett und Fielding) 851.

Brom.

Dissociation des Hydrats HBr. 2 H_2O (Roozeboom) 66. (Vant' Hoff) 466. Dampfspannung von Brom und Jod (Ramsay und Young) 355. 663. Brom und Bromwasserstoffsäure (Van der Plaats) 567.

Fluor.

Atomgewicht des Fluors (Christensen) 613. Fluoride der Metalloide (Guntz) 664. Einw. des elektr. Stroms auf Fluorwasserstoffsäure (Moissan) 663. 690. 691. Fluorwasserstoff, Erstarrung (Olszewski) 852. Isolierung des Fluors (Debray) 905.

Stickstoff.

Allotrop. Modifikation des Stickstoffs (Williams und Ramsay) 642.

Darst. der Salpetersäure (Kupferschläger) 33. Feuersgefahr durch Salpetersäure (G. Lechartier) 291. Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung (Figuier) 337. Löslichkeit von Stickstoffoxyd in Brom (Roozeboom) 466. Feuersgefahr durch Salpetersäure (Kraut) 852.

Jodstickstoff.

Verh. einiger organischer Jodstickstoffe (Raschig) 66. Jodstickstoff (Raschrig) 115.

Phosphor.

Unterphosphorsäure (Joly) 19. Darst. ders. (Joly) 68. Darst. u. phys. Eigensch. des Phosphorpentafluorids (Moissan) 115. Hydrat der Unterphosphorsäure (Joly) 134. Einw. von Chlor, Brom und Jod auf das Phosphortrifluorid (Moissan) 178. Darst. und Eigenschaften des Phosphortrifluorids (Moissan) 178. Phosphortrifluorid (Berthelot) 178. Darst. der Orthophosphorsäure (Joly) 193. Einw. von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen (Kulisch) 225. Zusammengesetzte anorganische Säuren (Gibbs) 291. 356. 571. Einw. von rotglühendem Platin auf Phosphorfluoride (Moissan) 855. Unterphosphorsäure (Sänger; Salzer) 356. 641. Zersetzungsprod. der Unterphosphorsäure (Joly) 467. Gasförmiges Phosphoroxyfluorid (Moissan) 530. Phosphorpentasulfid (Isambert) 594. Mononatriumorthophosphor (Joly und Dufet) 664. Acidität der tierischen Flüssigkeiten (Blarez) 691. Verw. von Phosphorsäureanhydrid (J. Walter) 770. Phosphorwasserstoff, Erstarrung (Olszewski) 852. Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure (Joly) 338. 467.

Arsen.

Auripigment und Enthaarung der Häute (Terreil) 611. Calcium- und Ammoniumarseniat (Bloxam) 852. Calciumarseniate (Bloxam) 852.

Antimon.

Einw. von Antimonsulfür auf Schwefelkalium (Ditte) 178. Eigensch. des Antimonsulfürs (Ditte) 180. Atomgewicht des Antimons (A. Popper) 641. Antimonsulfat (Heusgen) 641. Antimonwasserstoff, Erstarrung (Olszewski) 852. Einw. von Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen (Guntz) 664.

Kohlenstoff.

Einw. von Wasserdampf auf Kohlenoxyd (Dixon) 83.

Cyan.

Synthese von Cyanwasserstoffsäure (Figuier) 339. Reduktion von Kohlensäure durch Cyankalium (Eiloart) 770.

Kiesel.

Doppelsilikate des Aluminiums mit Kalium und Natrium (Gorgeu) 530. Einw. von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure (Mackintosh) 789.

Wasserstoff.

Wasserstoffsuperoxyd in Wässern (Ramsay) 770. Alkalische Reaktion von Brunnenwasser (Petrovich) 664. Explosives Eis (Mallet) 357. Regenwasser in London 293.

Metalle.

Allgemeines.

Doppelsulfate (Aston u. Pickering) 84. 467. Löslichkeit der Chloride bei Gegenwart von Salzsäure (Engel) 340. Modifikationen von Doppelsulfaten (Pickering) 84. 531. Einw. von Metallen auf Säuren (Armstrong) 567. Konstit. von wasserhaltigen und Doppelsalzen (Pickering) 69. Einw. von Kaliumsulfat auf Metallphosphate (Grandeau) 664. Verb. des Wassers mit den Salzen (Maumené) 790.

Kalium.

Kaliumchlorat (Teed) 181. Darst. von Kalium- und Natriumsuperoxyd (Bolton) 661.

Natrium.

Wasserhaltige Natriumsulfide (Göttig) 771. Krystallform des pyrophosphorsauren Natrons (Dufet) 664.

Ammoniak.

Kohlensaures Ammoniak (Kraut) 225. Kohlensaures Ammoniak des Handels (Reismann) 242. Einw. von Bleioxyd auf Chlorammonium (Isambert) 593.

Calcium.

Löslichkeit des Calciumcarbonats durch Kohlensäure (Engel) 4. Calciumborat

(Blound) 206. Verh. der alkalischen Erden gegen trockne Kohlensäure (Scheibler) 771. Helicin (Rees) 723. Best. des Wassers in Erdalkalihydraten (Degener) 790.

Barium.

Unlöslichkeit von Bariumchlorid (Draper) 181. Löslichkeit von Bariumsulfat in Brom- und Jodwasserstoffsäure (Haslam) 226. Schwefelverbindungen des Bariums (Veley) 359. 664. Barythydrat (de Forcrand) 694.

Magnesium.

Magnesiumacetat (Kubel) 359.

Aluminium.

Reaktion zwischen Alaun und Kaliumhydroxyd (Young) 642. Fluosilikate des Aluminiums und Berylliums (Chabrié) 771. Ultramarin (Guglberger) 906. Ultramarinblau auf nassem Wege (Knapp) 906.

Cer und seltene Metalle.

Cerchlorid und Cersilicat (Didier) 5. Didymverbind. (Clève) 69. Samarium (Clève) 182. 227. 293. Äquivalent der Terbinerden (Lecoq de Boisbaudran) 293. Fraktionieren der seltenen Erden (Lecoq de Boisbaudran) 293. Erde Yα (Crookes) 341. Mosandrin von Lawrence Smith (Lecoq de Boisbaudran) 341. Die Ceritoxyde in praktischer Anwendung (Strohecker) 359. Wolframate des Cers (Didier) 359. Ceritoxyd, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen (Strohecker) 359. Gadolinium (Lecoq de Boisbaudran) 417. Dysprosium (Lecoq de Boisbaudran) 467. Holmin (Lecoq de Boisbaudran) 467. Fluoreszenzbanden (Lecoq de Boisbaudran) 417. Doppelphosphate des Thons, Zirkons und Kaliums (Troost und Ouvrard) 594. Hainstädter Thone (Blomstrand) 642. Cer in den Hainstädter Thonen (Strohecker) 642. Dasselbe 642. Fluoreszenz von Zβ (Lecoq de Boisbaudran) 664. Fluoreszenz der Yttererde (Lecoq de Boisbaudran) 664. Reinigung der Yttererde (Lecop de Boisbaudran) 853. Ceroxyde (Robinson) 906. Atomgewicht des Gadoliniumoxyds (Nordenskjöld) 906.

Chrom.

Isomere Zustände des Chromsesquichlorids (Recoura) 293. 294. Einw. von Ammoniak auf Chromyldichlorid (Rideal) 359. 664. Umw. von Chromchlorür in Chromchlorid (Recoura) 417. 419. Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid (Roozeboom) 467. Zers. des Kaliumchlorochromats u. Kaliumfluochromat durch Wärme (Oudemans) 531. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxyde des Chroms (Martinon) 594. Natriumdichromat (Stanley) 853.

Eisen.

Einw. von Salzsäuregas auf das Eisen (Isambert) 296. Silicium im Gusseisen (Jordan und Turner) 296. 642. Zellentheorie nach den Eigenschaften des Stahls (Osmond u. Werth) 543. Ferrocyannatrium, Krystallwassergehalt dess. (Pebal) 642. Krystallis. basischer Sulfate (Atanasesco) 660. Zersetzung des Ferrichlorids durch Wasser (Foussereau) 669.

Zink.

Verb. des Zinkchlorids mit Chlorwasserstoff (Engel) 568. Verb. des Zinkchlorids mit Wasser (Engel) 569. Krystall. Arseniate (Coloriano) 595. 691.

Austrium.

Austrium, ein neues Element (Linnemann) 497.

Mangan.

Manganite der alkalischen Erden (Rousseau) 241. Superoxyde als Oxydationsmittel (Pollacci) 241. Einw. von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron (Hönig und Zatzek) 342. Manganate des Bariums und Strontiums (Rousseau) 342. Chemie des Mangans und Fluors (Christensen) 612. Manganite des Natriums (Rousseau) 692. Verb. des Ammoniaks mit metall. Permanganaten (Klobb) 771.

Kobalt.

Atomgewicht des Kobalts und Nickels (Zimmermann) 569.

Nickel.

Bildung der Nickelarseniate (Coloriano) 342. Kohlenstoffnickel (Pebal) 642.

Uran.

Uran (Zimmermann) 569. Uranverbb. (Alibegoff) 648.

Zinn.

Stannosulfat u. Stannoammoniumsulfat (Longi) 34. Einw. von Schwefelsäure auf Zinn (Bassett) 343. Verb. des Zinnchlorids mit Chlorwasserstoff (R. Engel) 692.

Germanium.

Germanium, ein neues Element (A. Winkler) 242. 771. Atomgewicht und Spektrum d. Germaniums (Lecoq de Boisbaudran) 668.

Gold.

Verbb. des Goldtrichlorids mit Tetrachloriden des Schwefels und Selens (Lindet) 116. Neue Lösungsmittel des Goldchlorids (Lindet) 193. Einw. von Phosphorwasserstoff auf Goldchlorid (Cavazzi) 569.

Platin.

Verb. von Platin mit Arsen (Tivoli) 570. Geschichte der Platinsalze (Prost) 666.

Palladium etc.

Farbenreaktion des Rhodiums (Demarçay) 5. Rhodiumammoniakverbb. (Jörgensen) 906.

Silber.

Alkalische Silbernitrate (Ditte) 6. Wachsen des Fadensilbers (Gladstone) 344. Knallsilber (Raschig) 570. Silberchlorür (Newbury) 666. Silbercarbonat (Johnson) 790. Sauerstoff im Silber (Van der Plaats) 906.

Quecksilber.

Mercurisulfite (Divers und Shimidzu) 182. 791. Quecksilberdämpfe (Van der Plaats) 667. Ammoniakalische Quecksilberchromate (Hensgen) 907.

Kupfer.

Einw. von Kupfer auf wässerige Lösungen von schwefliger Säure (Causse) 84. Löslichkeit des Kupfersulfats (Engel) 135. Transport von Kupfer (Stickstoffkupfer) (Blondlot) 182. Schwarzes Kupferoxyd (Joannis) 570. Basisches Kupferarseniat (Coloriano) 595. Kupferammoniumjodid (Saglier) 667. Dissociation der Hydrate des Kupfersulfates (Lescoeurs) 668. Arsenhaltiges Kupfer zur Reinigung von Salzsäure (Hager) 772.

Wismut.

Antimoniate des Wismuts (Cavazzi) 468. Wismutsulfat (Hensgen) 641.

Molybdän.

Elektrolyse der Molybdänlösungen (Smith und Hoskinson) 6.

Wolfram.

Schwefelverbb. des Wolframs (Corleis) 643.

Titan.

Verb. der Phosphorsäure mit Titansäure etc. (Hautefeuille und Margottet) 468. Kryst. Barium- und Strontiumtitanate (Bourgeois) 692. Titan (Freih. v. d. Pfordten) 907.

Vanad.

Darst. von Vanadylchlorid (L'Hôte) 70. Neue Vanadinverbindungen (Brierley) 70. 572. Einw. einiger Reduktionsmittel auf Vanadinsäure (Ditte) 116. Verbb. der Vanadinsäure mit Sauerstoffsäuren (Ditte) 360. Ammoniumvanadate (Ditte) 419. Einw. der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze (Ditte) 468. Extraktion von Vanadium aus Magnetit (Claassen) 468. Einw. der Hydrosäuren auf Vanadinsäure (Ditte) 643. Einw. von Vanadinsäure auf alkalische Haloidsalze (Ditte) 668. Vanadate der Erdalkalien (Manasse) 773.

Niob.

Quantit. Bestimm. des Niobiums (Osborne) 183. 379.

Legierungen.

Niello (Kayser) 62. Der elektrische Ofen und das Reduzieren der Metalloxyde darin. (E. H. und O. H. Cowles) 116. Verflüchtigung von Zink aus Neusilber (Haslam) 183. Mangankupfer (Carnot) 256. Aluminiumlegierung (Bourbouze) 572.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Neue Chlorierungsmethode (Colson u. Gautier) 20. 85. Eisenverbindungen als Bromüberträger (Scheufelen) 166. Eisenchlorid als Jodüberträger (L. Meyer) 167. Einw. von Halogenverbindungen des Aluminiums auf Kohlenwasserstoffe (Kerez) 227. Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organ. und anorgan. Halogenverbb. (Spindler) 228. Chlorierung brennbarer Gase (Römer) 643. Einw. von Chlor und Brom auf Bromide und Jodide (R. Meyer) 791. Einw. von Phosphorpentachlorid auf org. Verbb. (Michael) 791. Relative Flüchtigkeit der Methylverbindungen (Henry) 854. Halogenüberträger (Willgerodt) 907. Reaktion des Aluminiumchlorid (Combes) 907.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen (Armstrong u. Miller) 449. Darst. aromatischer Kohlenwasserstoffe (Anschütz) 360. Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe (Roscoe) 449.

Darst. des Dioxäthylmethylens (Green) 211. Dioxäthylmethylen (Henry) 360. Einw. von Wasser auf Methylenchlorid (André) 692. Einw. von Bromaluminium auf Äthylen (Gustavson) 759.

Reinigung von Paraffinöl (Beilby) 168. Kohlenwasserstoffe des amerikan. Petroleums (Bartoli und Stracciati) 361. Einw. von Hitze auf flüssige Paraffine (Norton und Andrews) 517. Neuer Kohlenwasserstoff (Divers und Nakamura) 573.

Nitroverbb. der Fettreihe (Alexejeff) 764.

Alkohole.

Verb. des Methylalkohols mit Kupfersulfat (de Forcrand) 305. Einw. von Baryt auf Methylalkohol (de Forcrand) 693.

Alkohol und Gemische von Alkohol und Wasser (Gerlach) 85. Einw. von Cyanbrom auf Äthylalkohol (Mulder) 532. Krystall. Kaliumalkoholat (Engel) 761. Kaliumalkoholat (Maumené) 762.

Einw. von Natriumisobutylat auf Jodmethylen (Gorboff und Kessler) 361.
Allylschwefelsäure (Szymansky) 184.
Hexylglycerin (Orloff) 793.
Mannit im Cambialsaft der Fichte (Kachler) 908.

Säuren.

Pyrogene Zersetzung der Säuren der Fettreihe (Hanriot) 117. Oxydation der Fettsäuren (Carette) 363. Einw. von Cyankalium auf Laktone (Wislicenus) 573.
Mangancyanacetat (Engel) 34. Knallsäure (Scholvien) 50. Darst. von Chloroform und Essigsäure (Michaelis und Mayer) 186. Abdampfung u. Dissociation d. Essigsäure) (Ramsay und Young) 648. Äthylamidoacetocyamidin (Duvillier) 759.
β-Sulfopropionsäure (Rosenthal) 419. Propionsäure (Renard) 760.
Monochlorbutylverbindungen (L. Henry) 168. γ-Brom- und γ-Jodbuttersäure (Henry) 211. Schwefelhaltige Derivate d. Buttersäure etc. (Loven) 363. Einw. von Isobuttersäure auf Anilin (Norton und Bardwell) 627.
Zinksalz der Methyläthylessigsäure (E. Schmidt) 792.
Elektrolyse der normalen Capronsäure (Drechsel) 764.
Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure (Lutz) 449. Leinölsäure (Peters) 909.
Neue Sulfonsäuren (Monari) 51. Derivate des Taurins (James) 668. Chloressigsulfonsäure (Andreasch) 760.
Alloisomerie in der Acetonsäurereihe (Michael und Browne) 797.
Angelicasäure in der Sumbulwurzel (E. Schmidt) 792.
Undecylensäure (Perkin) 270. 643.
Oxydation der Öl- und Elaïdinsäure (Saytzeff) 363.
Hanfölsäure (Bauer und Hazura) 668.
Bleichlorglykolat (Engel) 34.
Platosooxalsäure (Söderbaum) 230. Einfl. des sauren Ammoniumoxalats auf die Löslichkeit des neutralen Salzes (Engel) 268. Löslichkeit v. Säuren in Wasser (Miczynski) 760.
Malondinitril (Henry) 596. Verb. von Methylalkohol mit wasserfreiem Baryt (de Forcrand) 692. Normale Dinitrile (Henry) 695.
Inaktive Asparaginsäure (Michael u. Wing) 269. Einw. der Salpetersäure auf Säuren (Franchimont) 516. Nitrobenzalmalonsäuren und Einw. von Jodsäure auf Malonsäure (Stuart) 517. 760. Chelidoninsäure (E. Schmidt) 792.
Oxydation der Sebacinsäure (Carette) 118.
Natriumglycerinat (de Focrand) 833.
Abkömmlinge der Brenztraubensäure (Gerson) 791.
Optische Eigensch. der Äpfelsäure und Weinsäure (Bell) 118. 760. Äpfelsäuren (E. Schmidt) 792.
Tellurbrechweinsteine (Klein) 184. Tellurige Säure (Klein) 760. Tartrate (Wyrouboff) 929.
Spaltung der traubensauren Salze (Wyrouboff) 184. Spaltung von optisch inaktiven Säuren (Bichat) 365.
Isozuckersäure (Haarmann) 450.
Brombrenzschleimsäuren (Hill u. Sanger) 365. Darst. von Tetrajodpyrrol (Jodol) (Ciamician u. Silber) 385.

Äther.

Katalyse des Methylacetats (Trey) 929.
Dichte des Äthyläthers (Oudemans) 70. Gechlorte Äther (Godefroy) 420. Zersetzung des Äthylätherdampfes durch den Induktionsfunken (v. Klobukow) 793.
Acetessigäther (Isbert) 913. Cyansäureäther (B. Kühn) 6. Verseifungsgeschwindigkeit des Bernsteinsäureäthers (Reiher) 119. Propiopropionsäureäthyläther (Israel) 184. Verb. von Essigäther mit Chlormagnesium (Allain-Le Canu) 212. Verh. der Alkalihydrosulfite gegen zusammenges. Äther (Göttig) 270. Identität gemischter Oxaläther (Paul) 305. Einw. von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther (Purdie) 305. Amylmonochloracetat (Hugounencq) 365. Monochloressigsäurebutyläther (Gehring) 697. Carbanilsaures Methyl (Hentschel) 929. Einw. von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther (James) 85. 186. 451. Darst. des Benzoylcyanessigäthers (Haller) 118. Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton (James) 186. Acetyl-β-Imidobuttersäureäther (Canzoneri und Spica) 532. Einw. von Acetessigäther und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen (Hugo v. Perger) 669. Acetbernsteinsäureester, Einw. von Blausäure (Rach) 761. Hydropyrocinchonsäure (Bischoff u. Rach) 761.
Bildung basischer Salze bei der Verseifung der Fette und Öle (Dechan und Maben) 35. Unters. der Fette (Dubois u. Padé) 70. 212. Einw. von Quecksilberoxyd auf Glycerin (Börnstein) 186. Fett der Kochenille (Raiman) 307. Cholesterin in der Mohrrübe (Arnaud) 574. Cholesterin im Fett (Hecker und Schlagdenhauffen) 574. Ranzigwerden der Butter (Duclaux) 518. Einw. von Nitromethan auf Chlorhydrine (Pfungst) 644. Der in Wasser lösliche Teil des Schweifses (Maumené) 793.

Aldehyde.

Bildung von Säuren aus Aldehyden (Perkin) 270. Einw. von Ammoniak und Wasser auf Chloroform (André) 306.
Einw. von Homologen des Acetaldehyds auf Acetessigäther (Engelmann) 87. Einw. von Chloralhydrat auf Basen (Reicher) 120. Einw. von Kali auf überschüssiges Chloralhydrat (Van Deventer) 122. Einw. von Chlor auf Chloralanhydrid (H. Gautier) 189. Jodaldehyd (Chautard) 194. Verb. des Phosphorwasserstoffs mit Chlo-

ralhydrat (de Girard) 519. Dampfdichte des Chloralalkoholats (Ramsay u. Young) 597. 835. Formaldehyd, Kondensation (Löw) 598. 599.
Dichlorhydrin des Mannits (Siwoloboff) 792.
Einw. von Chlor auf Crotonaldehyd (Zeisel) 914.
Kondensationsprodukte der Aldehyde (Lieben u. Zeisel) 498.

Ketone.

Bildung von Ketonen aus Anhydriden und Salzen (Perkin) 792.
Chlorderivate des Acetons (Cloëz) 931. Einw. von Jodäthyl und Zink auf Butyron (Tschebotareff u. Saytzeff) 365. Synthese des Äthyldipropylcarbinols (Tschebotareff u. Saytzeff) 365. Einw. von Jodmethyl und Zink auf Butyron (Gortaloff u. Saytzeff) 366. Synthese des Methyldipropylcarbinols (Gortaloff u. Saytzeff) 366.

Metallorganische.

Darst. des Zinntetráthyls (Letts und Collie) 306. Konstit. der Platinbasen (Jörgensen) 601.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Derivate des Hydroxylamins (Krüger) 51. Diacetonamin (Weil) 600. Derivate des Trimethylen- und Äthylendiamins (Fischer u. Koch) 643. Reaktion von Dipropylamin mit Metallsalzen (Vincent) 793. Pyrogene Zersetz. der Amine (Müller) 718. Varietät des Asparagins (Piutti) 719. Normale Propylamine (Vincent) 721. Einw. von Alkylchloriden auf Ammoniak (Vincent u. Chappuis) 306. 792.
Substituierte Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure (Gebhardt) 8. Verbb. des Acetamids mit den Metallchloriden (André) 195. Umw. der Amide in Amine (Baubigny) 794. Einführung von Amid (H_2N) mittels Natriumamid (Walter) 819.
Reaktionen, welche Nitroxyl oder Nitrylchlorid liefern (Williams) 270. 792. Polymeres Trichloracetonitril (Weddige) 308. Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile (Henry) 421. Monosubstituierte Haloidderivate des Acetonitrils (Henry) 793. Oxydationsprodukte des Isochinolins durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff u. Van Dorp) 122. *p*- und *o*-Phenylchinolin (La Coste und Sorger) 195. Dimethylnaphtochinolin (Reed) 196. Chinolinderivate aus Isatinsäure (Pfitzinger) 308. Pyridinbasen (Ladenburg) 881. Piperidinbasen (Ladenburg) 881. Isocinchomeronsäure (Weidel und Herzig) 366. Pyridincarbonsäuren (Roser) 720. Farbenreaktion zur Beurteil. der Konst. der Carbonsäuren des Pyridins etc. (Skraup) 792.
Tetrāthylphosphonium (Leeds u. Collie) 270. Oxyphosphinsäuren (Fossek) 321.
Tetrachlorthiophentetrachlorid (Willgerodt) 309. Diäthylensulfidmethylsulfinsalze (Masson) 309. 792. Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden (Masson) 309. 792.

Kohlehydrate.

Durch Chlorjod bewirkte Färbung der Stärkelösung (Beckurts u. Freytag) 454. Stärkegruppe (Dafert) 574. Glykose und die Verzuckerung des Stärkemehls (Cuisinier) 614. Zusammens. und Gärung des Invertzuckers (Bourquelot) 10. Raffinose aus Melasse und Baumwollensamen (Rischbiet u. Tollens) 35. 323. Melitose aus Eucalyptusmanna (Tolleus) 37. 322. 323. Zucker einiger Getreidesamen (O'Sullivan) 86. 195. 519. Raffinose in der Gerste (O'Sullivan) 71. 519. Oxydation der Lävulose (Herzfeld u. Börnstein) 187. Zucker der Schneebeeren (Herrmann u. Tollens) 196. Inversion der Saccharodiose (Ladureau) 212. Zucker in süfsen Kartoffeln (Müller-Thurgau) 212. Neue Verbindung des Zuckers (Herzfeld) 271. Lävulose (Herzfeld und Winther) 271. Raffinose in Gemengen zu bestimmen (Creydt und Tollens) 323. Raffinose im Rübensaft (E. O. v. Lippmann) 367. Nektararten (v. Planta) 367. Inversion des Rohrzuckers durch Säuren (Spohr) 385. 601. Arabonsäure (Bauer) 643. Zucker der Getreide (O'Sullivan) 915. Darst. von Invertzucker (Follenius) 751. Inversion des Rohrzuckers (Koral) 818. Über die Zucker (Berthelot) 835 Cyklamose (Michaud) 836. Umw. der Glykosen in Dextrine (Grimaux und Lefèbre) 793. Kohlenhydrate (Hönig u. Schubert) 881. (Wallach) 916.

Cyanderivate.

Einw. von Chloroxykohlensäureäther auf Kaliumcyanat (Wurtz u. Henninger) 122. Verbrennung von Cyan (Dixon) 423. Das Cyanbromid zu polymerisieren (Mulder) 717.
Melamverbindungen (Klason) 385. Normale Melamine (Klason) 385.
Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei der Verbrennung (Figuier) 337. Geschichte der Hemialbumosen (Hamburger) 932.
Geschichte des Cyanurchlorids (Senier) 310. Einw. von Naphtylamin auf Cyanurchlorid (Fries) 310. 793. Cyanursäure (Klason) 387. Eigensch. der normalen Cyanursäure (Mulder) 625. Das Radikal Cyanur (Klason) 818. Methylisocyanurat (Hofmann) 820. Geschichte des Cyanursäureäthers (Hofmann) 820. Melanurensäure (Striegler) 274.
Guanidinsulfocyanat (Engel) 37. Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohlenelektroden (Millot) 818.

Kohlensäurederivate.

Derivate des Schwefelharnstoffs (Mac Gowan) 196. 451. Einw. von alkoholischem Kali auf Harnstoff (Haller) 423. Urethane der Fettreihe (Arth) 435. Einw. der salpetrigen Säure auf Harnstoff (Emmerling) 643.
Sulfhydantoïne (Andreasch) 71. Synthese von Körpern der Harnsäurereihe (Behrend) 123.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Analyse von Kohlenwasserstoffgemengen der aromatischen Reihe (Friedel und Crafts) 71. Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid (Noyes) 123. Gleichzeitige Oxydation und Reduktion mittels Blausäure (Michael u. Palmer) 197. Synthetische Bildung von geschlossenen Kohlenstoffketten (Perkin jun.) 323.

Kohlenwasserstoffe.

Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren etc. (Louise) 197. Einw. von Kohlenwasserstoffen auf Phosphorpentachlorid (Colson u. Gautier) 520. Kohlenwasserstoffe des kaukas. Erdöls (Markownikoff) 720. Wasserstoffentziehung (Lippmann) 917.
Oxydation von Benzol (Holder u. Norton) 12. 613. Einw. von Natrium auf Bromsubstitutionsprodukte des Benzols (Goldschmiedt) 310. Einw. von Chlor auf siedendes Benzol (Meunier) 403. Thiophenhaltiges Benzol (Willgerodt) 519. Einw. von Acetonchloroform auf aromat. Kohlenwasserstoffe (Willgerodt) 795. Dinitrosufocyanbenzol (Austen u. Smith) 820. o-p-Dinitrobenzolsulfosäure (Willgerodt u. Mohr) 820.
Saccharin (Fahlberg) 20.
Phenyltribrommethan (Ince) 86. Oxydation von Metanitrotoluol (Noyes u. Moses) 123. Dichlortoluole (Lellmann u. Klotz) 230. Entziehung von Wasserstoff mit Benzoylhyperoxyd (Lippmann) 822.
Bromchlorparaxylole (Willgerodt u. Wolfien) 817. Dinitroparaxylol (v. Kostanecki) 822. Xylolderivate (Colson u. Gautier) 387.
Gechlorte Äthylbenzole (Istrati) 123.
Phenole des Gebläseofenteers (Smith, Coutts u. Brothers) 73. 520.
α-Phenylpropylen (Errera) 533. Einw. von Salpetersäure auf Cymol (Hollemann) 722.
Rosolen (Serrant) 12. Derivate des Hexamethylbenzols u. Durols (Colson) 720.

Phenole.

Phenylderivate (Daccomo) 37. Elektrolyse der Phenollösungen (Bartoli u. Papasogli) 87. Derivate der gechlorten p-Nitrophenole (Kollrepp) 669. Phenolsulfonsäuren (Allain-Le-Canu) 820. Benzolderivate (Hand) 918. Pikrate (Smolka) 273.
Sozolsäure (Serrant) 521.
Derivate des Trichlorparamidophenols (Lampert) 577.
Aluminiumkresylat (Gladstone und Tribe) 136. 451.
Azo- und Diazoverbindungen des Thymols (Mazzari und Possetto) 136. Chlor- und Bromnitrochinon (Guareschi u. Daccomo) 53. Verb. des Chinon mit den Phenolen (Clairmont und Chautard) 522.
Einw. von Phenylcyanat auf Alkohole und Phenole (Snape) 388. Gemischte Äther des Hydrochinons (Fiala) 231. Derivate von Methyläthylchinon (Fiala) 231. Einw. von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon (Hatschek und Zega) 275. Einw. des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin (M. Philip) 767. Hydrochinon (Bässler) 671.
Verb. des Chlorals u. Resorcins (Causse) 762.
Einw. von Anilin auf Orcin (Zega und Buch) 615.

Alkohole.

Phenylmesitylencarbinol (Louise) 388.

Äther.

Zersetzung aromatischer Fumarsäureäther (Anschütz und Wirtz) 390.
Darst. der Mononitroanisole (Willgerodt u. Ferko) 323. Aromatische Kohlensäureäther (Löwenberg) 390. Äthylphenol (Errera) 533.
Aromatische Jodidchloride (Willgerodt) 390.
Reduktion d. Nitrobenzylchlorids (Pellizzari) 533. Einw. von Zinkstaub auf Benzylchlorid (Prost) 817.
Cuminäther und Darst. von Cuminalkohol (Fileti) 53.

Aldehyde.

Einw. von Benzaldehyd auf Hydrazobenzol (Clève) 233. Ammoniakderivate des Benzoins (Japp und Wilson) 550. Imabenzil (Japp und Wynne) 550. Einw. von Ammoniak und Aldehyden auf Benzil (Japp und Hooker und Wynne) 577. Verbb. von Benzil und Benzoin mit Alkoholen (Japp und Raschen) 625.
Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon (Japp u. Raschen) 626.
Nitromethylsalicylaldehyd (Schnell) 469.
Terephtalaldehyd (W. Löw) 232.

Säuren.

Isatosäure (Dorsch) 137. Isatosäure (E. v. Meyer; Meyer u. Bellmann) 137. p-Methylisatosäure (Panaotovic) 137. Dichlorbenzoësäuren (Lellmann und Klotz) 230. Einw. von Chromsuperfluorid auf Benzoësäure (Jackson u. Hartshorn) 390. Oxalamidobenzoësäuren (Schiff) 391. Tetramido- und Metamidobenzoësäuren (Schiff) 391. Benzamsäuren (Pellizzari) 391. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzoësäure (Hanriot) 533.
Einw. von Alkyljodiden auf Amidosäuren (Michael und Wing) 811. p-Nitrobenzoylessigsäure (Perkin und Bellenot) 615.

Einw. von Natrium auf Äthersalze der Phenylessigsäure (Hodgkinson) 616.
Benzoylmesitylensäuren (Louïse) 38.
Säuren $(1,4)C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{C_3H_7}$ (R. Meyer) 821.
Geringe Haltbarkeit der Lösungen salicylsaurer Salze (Vulpius) 21. Salicylsaure Salze (Milone) 311. Aus Salicylsäure erhaltene Substitutionsprodukte (Smith u. Knerr) 822.
Monobromanissäure (Balbiano) 38.
Monobromphtalsäuren (Stallard) 197. 452. Phtalylasparaginsäure (Piutti) 551. β-Sulfophtalsäure (Rée) 616. Diphtalylbildung (Graebe u. Guye) 616. Verbb. aus β-Sulfophtalsäure (Graebe u. Rée) 673. β-Sulfophtalsäure (Graebe und Rée) 673.
Amidoxime und Azoxime (Schöpff) 821.
Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs (Bartoli und Papasogli) 213. Synthese der Mellithsäure (Bartoli u. Papasogli) 391. Mellogen (Bartoli und Papasogli) 391.
Resacetophenon (Michael und Palmer) 311.
Direkte Chlorierung des Methylbenzoyls (H. Gautier) 534. Chlorderivate des Methylbenzoyls (H. Gautier) 932.

Metallorganische.

Aromat. Antimonverbb. (Michael u. Reese) 577. Benzylarsenverbindung (Michaelis u. Paetow) 577.

Amine, Amide, Imide, Phosphine.

Einw. von primären aromat. Aminen auf Benzoïn (K. Voigt) 645.
Einw. von Isobuttersäure auf Anilin (Bardwell) 12. Einw. von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen (Lippmann und Fleissner) 88. Reinigung des Anilins (Hugounencq) 233. Einw. v. Aceton auf Anilin (Beyer) 311. Einw. von Aceton auf Anilin (Engler und Riehm) 311. Geschichte der Formyl- und Thioformylderivate des Anilins (Senier) 391. 793. Einw. von Cyankalium auf Dinitroanilin (Lippmann u. Fleissner) 452. Cyanhydrine des Nitrosodipropylanilins (Mandel) 455.
Äthylorthotoluidine (Chase) 12. Amidoverbindungen methylierter Benzole (W. Engel) 54. Succinderivate des Diphenylamins (Piutti) 551. Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diphenylaminphtaleïn (Piutti) 551. Äthylorthotoluidine (Norton und Chase) 614. Hydrocarbostyrile, Darst. (Widmann) 795. Melamine des Toluidins (Horwitz) 822. Oxydation des Diphenylamins (v. Bandrowski) 919.
Methylenblaugruppe (Bernthsen) 187. Amidodiphenylsulfonsäure (Carnelley u. Schleselman) 392. 795. Toluylenrot (Bernthsen) 818.
Kohlenstoffreichere aliphatische Verbindungen (Jacoby) 795.
Amidosäuren (Stephan) 470.
Oxychinolincarbonsäure (Lippmann) 797.
Einw. von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren (Hötte) 311. Einw. von Bromacetophenon auf Phenylhydrazin (O. Hess) 600. Verbb. des Phenylhydrazins (Pickel) 646. Calciumsalze der Äpfelsäure (Iwig und Hecht) 646. Naphtylhydrazine (E. Fischer) 646. Einw. von Phenylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin (Willgerodt u. Ferka) 797.
Einw. von Salpetersäure auf das Benzamid (Van Romburgh) 323.
Amidotoluolsulfonsäure (Hasse) 86. Nitrotoluidinsulfonsäure (Foth) 142. Zwei Disulfonsäuren des p-Toluidins (L. Richter) 143. o-Amidometaxylolsulfonsäure (Sartig) 141.
Relation des Diazobenzanilids zu Amidoazobenzol (Friswell und Green) 137. 213.
Neue Azoderivate (Mazzara) 552.
Benzenylazoxime (Schulz, O.) 471. Konstit. von Azoverbindungen (Meldola u. Streatefild) 669. Nitroazokörper (Janovsky) 721. Azo- und Disazoverbb. (Wallach) 917.

Cyanderivate.

Aromatische Cyanate und Carbamate (Snape) 312. 646.
α-Triphenylguanidin (Giraud) 933.

Kohlensäurederivate.

Subst. Harnstoffe (Behrend) 452. Neue Doppelverbindung des Harnstoffs (Eckenroth) 672.

Styrrolgruppe.

Brechungsvermögen des m-Styrol (Madan) 73.
Bildung der Oxycumarine (Bizzarri) 552.
Kondensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak (Epstein) 144.

Diphenylgruppe.

Einw. von Chloriden auf das Diphenyl (Adam) 823.
Einw. von Salpetersäure auf das unsym. Dimethyläthan (Anschütz u. Rowig) 797.
Gewinn. substit. Stilbene (Elbs) 934. Substit. Stilbene (Elbs und Bauer) 934.
Parabenzylphenol (Rennie) 392. 721.
Benzoylessigsäure (Perkin und Calman) 197. 456. Reduktion der Homologen der Benzoylbenzoësäure (Gresly) 921.
Triphenylessigsäure (Elbs u. Tölle) 146.
Reduktion von Homologen der Benzoylbenzoësäure (Gresly) 921.
Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphtalid (Gresly, L.) 922.
Aromatische Ketone (Elbs) 277. Einw. der Wärme auf Ketone (Barbier und Roux) 675. Euxanthon und Diphenylenketonoxyd (Gräbe) 797.

Indiggruppe.

Gewinn. des Indols (Mauthner u. Suida) 674. Indolderivate (Hegel) 674.

Terpene und Campher.

Umw. des Terpentinöls in ein aktives Terpilen (Bouchardat) 146. Einw. von Essigsäure auf Terpentinöl (Bouchardat) 213.

Bildung eines Alkohol vom Terpentinöl derivierend (Bouchardat und Lafont) 312. Einw. von Pikrinsäure auf Terebenthen und Thymol (Lextreit) 312.
Terpene und ätherische Öle (O. Wallach) 146. Cholesterin (Weyl) 881.
Inaktives Terpilenol (Bouchardat und Lafont) 797.
Campheröl (Yoshida) 392.
Mentholderivate (Arth) 535. Neue Eigenschaften des Cyancamphers (Haller) 674. Isomerie der Camphole und der Campher (Haller) 675. Nitrocampher (Cazeneuve) 823.
Neue Synthese des inaktiven Borneols (Bouchardat und Lafont) 197.

Naphtalin- und Anthracengruppe.

Naphtalinderivate (Meldola) 425.
Einw. von Schwefelsäure auf β-Monochlornaphtalin (Arnell) 213. α-Oxazonaphtalin-α-Sulfonsäure (Alen) 233. Einw. von Chloraluminium auf Haloidderivate des Naphtalins (Roux) 617.
Hydronaphtol (E. Merck) 656. Synthese von Naphtalinderivaten (Erdmann) 823.
Isomere Naphtylphenylcarbonyle (Rospendowski) 455.
Ein neues Diamidodinaphtyl (Julius) 819. β-Naphtylamin (Maschke) 824.
Bitterstoffe des Hopfens (Bungener) 627.
Synthese von Homologen des Anthrachinon (Elbs) 404. Methylierte Oxyanthrachinone (Liebermann u. St. v. Kostanecki) 819.
Vorkommen des Akridins (J. Walter) 804. β-Naphtoakridin (Reed) 804.
Anisolphtaloylsäure (Nourrisson) 801.

Weniger bekannte Körper.

Carotin (Arnaud) 553. Verh. des Morphins gegen Kaliumchromate (Dietzler) 836.
Danaïn (Heckel und Schlagdenhauffen) 13. Rhamnin u. Rhamnetin (Herzig) 73. Cyklamin (Hilger) 90. Quercetin (Herzig) 148. Derivate des Phloroglucins (Herzig) 148. Adonis cupaniana (Cervello) 535. Löslichkeit des Salicins (Dott) 404. Japanische Oleaceen (Eijkman) 722.
Gerbsäure (E. Schmidt) 792. m-Chinolinbenzcarbonsäure (Skraup u. Brunner) 881. Picolinsäure und Nicotinsäure (Seyfferth) 934.
Alkaloide aus Nährgelatine (Nicati und Rietsch) 214. Alkaloide der Jaborandiblätter (Harnack) 805. Geschichte der Alkaloide (O. de Koninck) 213. 721. 884. Ammoniumverbb. (Kohn) 673. Andromedotoxin in Ericaceen (Plugge) 91. 324. Apomorphinlösung, Grünfärbung ders. (Mylius) 286. Atropinreaktionen (Flückiger) 504. Basische Produkte in der Miesmuschel (Brieger) 198. Berberisalkaloide, Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin (E. Schmidt) 804. Bitterstoff der Calmuswurzel (Thoms) 626. Caffeïn (E. Schmidt) 792. Darst. von Chinolinderivaten (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 406. Chromate des Strychnins (Dietzler) 441. Chinolinderivate (Skraup u. Brunner) 797. Cinchol (Hesse) 935. Zersetzung von Cinchonin durch Natriumäthylat (Michael) 149. Einw. von Ätzalkalien auf Cinchonin (Krakau) 406. Cinchonin (Skraup) 885. Darst. von Cocaïn (Vignon) 528. Cocaïn (Merck) 553. Synthese des Coniins (Ladenburg) 803. Coniin (Stöhr) 836. Cupreïn u. Homochinin (Hesse) 144. Daphnetin (Jung) 41. Dehydromorphin (Donath) 646. Konstit. des α-Dichinolins (Weidel und Strache) 803 Claus'sches Dichinolin (Jellinek) 836. Dichinolylverbindungen (Weidel u. Gläser) 803. α-γ-Dimethylchinolin (Beyer) 578. Zersetzung von Ergotinlösungen (Engelmann) 885. Hopeïn (Roberts) 39. Hopeïn (Petit und Dujardin-Beaumetz) 239. Hopeïn und Morphin (Hager) 398. Hopeïn (Gray) 655. 880. Hopeïn und salzsaures Hopeïn (Warnecke) 673. Hopeïnreaktionen (Hager) 472. Hopfen (Griefsmayer) 234. Jaborin (Hardy und Calmels) 535. Leukomaine (A. Gautier) 578. Lupanin (Hager) 149. Papaveraldin (Goldschmiedt) 882. Papaverin (Goldschmiedt) 324. Salze des Papaverins (Jahoda) 885. Synthese des Pentamethylendiamins etc. (Ladenburg) 935. Piliganin (Adrian) 578. Pilocarpin (Hardy und Calmels) 554. Reaktionen des Pilocarpins (Hardy u. Calmels) 803. Spaltung des Pilocarpins (Hardy und Calmels) 824. Proteïnsubstanzen (Schützenberger) 91. Pseudomorphin (Hesse) 884. Lactucerin (Hesse) 884. China bicolor (Hesse) 884. Ptomaïn aus giftigem Käse (Vaughan) 70. 405. Entstehung der Ptomaïne (Gram) 647. Quassiin (Oliveri und Denaro) 536. Darst. des Sparteïns (Houdés) 148. Sparteïn (Merck) 312. Abscheidung des Strychnins aus dem tierischen Organismus (Plugge) 90. Über Strychnin (Löbisch u. Schoop) 148. 456. Tetramethylpiperidin (Canzoneri und Spica) 537. Synthesen des Thallins (Vulpius) 856. Pyrotoxicon (Vaughan) 70. 405. Ulexin (Gerrard) 882. Vernin in Corylus avellana u. Pinus silvestris (Schulze und v. Planta) 523. Wurmsamen und Bestimm. des Santonins (Flückiger) 213.
Hemialbumose (Herth) 21. Koagulation des Amins (Varenne) 199. Chemische Formel des Wollkeratins (Whiteley) 200. Amidosäuren aus Eiweifsstoffen (Schulze und Bosshard) 214. Malzpeptone (Szymanski) 234. Eiweifsstoffe des Kumys und Kefirs (Biel) 407. 845. Mucin (Hammarsten) 537. Koagulation des Hühnereiweifses (Varenne) 537. Gelatin (Schützenberger) 555. Gew. des Klebers (Rehwald) 591. Eiweifskörper des Blutserums (Kauder) 856.
Kautschukgehalt von Asclepia Cornuti Decaisne (Kassner) 407.

Öl der Limonienblätter (Watts) 407. 837. Ätherische Öle (Gladstone) 647. 837. Citrusöle (Soltsien) 936.
Fluoreszenz der Pilzfarbstoffe (Weiss) 670.
Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen (Palm) 93. Bitterstoff des Icterogens u. Lupinotoxins (Baumert) 236.

V. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Allgemeines.

Apparat zur Aufzeichnung der von einem lebenden Wesen entwick. Calorien (d'Arsonval) 426. Kreislauf der Säfte (J. Böhm) 499.
Einfl. des Sauerstoffes auf Spaltpilzgärungen (Buchner) 13. Apparat, die Bakterien der Luft quantitativ zu bestimmen (Pawlowsky) 93. Einw. von Diastase auf Stärke (Brown und Morris) 150. Das Filter Pasteur-Chamberland (Finkelnburg) 200. Bacterium aceti (Brown) 200. 697. Brotbereitung (Balland) 223. Bakteriologische Untersuchungsmethoden (Klein) 236. 699. Bestimm. der Diastasewirkung (Lintner) 240. Oxydation des Ammoniaks im Wasser und Boden (Uffelmann) 312. Bestimm. der diastat. Wirkung (Duggan) 344. Erreger der Milchsäuregärung (Marpmann) 344. Flüchtige Bestandteile des Weins (Ordonneau) 392. Normale Sekretion stickstoffhalt. Substanzen (Gayon u. Dubourg) 427. Gärung der Cellulose (Hoppe-Seyler) 458. Saure Gärung der Glykose (Boutroux) 459. Harnstofferment (Leube) 459. Bakterienursprung der Diastase (Laurent) 460. Alkalische Harngärung (Leube) 490. Harnstoffzersetzende Pilze im Urin (Leube und Gräser) 500. Darst. reiner Fermente (Blumenthal) 512. Sauerstoffbedürfnis der Bakterien (Liborius) 579. Gärungsvorgänge im Verdauungskanale (Miller) 580. Ist im Parotidenspeichel ein Ferment? (Goldschmiedt) 580. Vermehrung der Bakterien im Wasser (Wolffhügel und Riedel) 697. Verh. der Mikroorganismen in kohlensaurem Wasser (Sohnke) 699. Verh. der Bakterien im Brunnenwasser (Heraeus) 699. Essigferment, welches Cellulose bildet (Brown) 699. Nachw. von Mikroorganismen (Esmarch) 699. Bildung von Nitraten in Wässern (Munro) 700. Reduktion von Calciumsulfat (Quantin) 701. Gärung der Cellulose (Hoppe-Seyler) 775. Schwarze Pilzwucherungen auf offizin. Flüssigk. und eine neue Hefespezies (Marpmann) 837. Lebende Organismen im Boden (Frank) 837; Mikroorganismen (Frank) 837. Alkoholgärung und Schleimflufs lebender Eichbäume (Ludwig) 838. Chem. Umsetzungen im Boden (Landolt) 838. Verh. des Luftstaubes (Renk) 839. Bakterien im Blut lebender Tiere (v. Fodor) 922. Sekundäre Gärungen bei der Spiritusfabrikation (Gayon und Dupetit) 922. Alkoholgärung des Dextrins und der Stärke (Gayon und Dubourg) 922. Reduktion des Kupfersulfates bei der Weingärung (Quantin) 923. Diastase (Lintner) 923. Chem. Wirkung des Sonnenlichtes (Duclaux) 923. Nitrifikationsfermente im Boden (Warington) 924.
Kadaveralkaloide (Bischof) 14. Eiweifsfäulnis (Salkowski) 280. Bestimm. der Darmfäulnis (Morax) 581. Einfl. der Kohlehydrate auf die Eiweifsfäulnis (Hirschler) 581.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Methylalkohol in den Destillationsprodukten der Pflanzen (Maquenne) 39. Milchzucker in den Pflanzen (Müntz) 325. 326. Fettsäuren im Lupulin (Ossipoff) 781.
Lecithin in den Gewächsen (Heckel und Schlagdenhauffen) 805.
Stickstoffhaltige Bestandteile der Kürbiskeimlinge (E. Schulze) 14. Neue stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile (Schulze und Bosshardt) 93.
Himbeersaft (Pabst) 39. Chlorophyllgrün der Fucaceen (Hansen) 281. Krystallisierbarkeit des Xanthophylls (Reinke) 313. Chlorophyllfarbstoff (Wollheim) 871.
Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers (Weyl u. Citron) 39. Bestimm. von Kali, Kalk und Ammoniak im Boden (Kellner, S. Ishii, Y. Kozai, M. Ota und H. Yoshida) 925.
Jungholzregion von Pinus sylvestris (Wieler) 94. Zusammens. des Maiskornes (Portele) 94. Pommeranzenschale (Tanret) 395. Sojabohne (Stingl und Morawski) 724. Poliporus officinale (Schmieder) 774. Bestandteile des Weinstockes (Hilger und Gross) 805. Zusammensetzung der Theeblätter in allen Vegetationsstadien (Kellner, K. Makino und K. Ogasawara) 925.

Pflanzenphysiologie.

Pflanzenphysiologische Gesetze (Tschaplowitz) 1.
Einfl. hoher Sauerstoffspannung auf die Kohlensäureausscheidung einiger Keimpflanzen (Johannsen) 281.
Respiration der Blätter im Dunkeln (Dehérain u. Maquenne) 22. Respiration der Pflanzen (Bonnier und Mangin) 151. Chlorophyll (Jodin) 181. Chlorophyllwirkung im Ultraviolett (Bonnier u. Mangin) 201. Wärme-

entwickelung bei der Vegetation (Bonnier) 313. Atmung der Pflanzen (Bonnier und Mangin) 394. Das Aufsteigen des Wassers in der Pflanze (Heyer) 396. Chlorophyll (Timiriazeff) 428. Bildung der Nitrate in den Pflanzen (Berthelot und André) 582. Absorption d. Rübenwurzeln (M.H. Leplay) 725. Reduktion der Kohlensäure im pflanzl. Organismus (Putz) 774. Absorption der Kohlensäure durch die Blätter (Dehérain u. Maquenne) 775. Zellenthätigkeit (Liebreich) 811. Wachstum der Zuckerrübe (Girard) 826. Stoffwechsel der Crasulaceen (Kraus) 839. Zerlegung der Kohlensäure durch Chlorophyll (Pringsheim) 839. Protoplasma (Schwarz) 839. Stoffaufnahme in die lebende Zelle (Pfeffer) 870. Welche Stickstoffquellen stehen den Pflanzen zu Gebote (Hellriegel) 871. Stickstoffzellen der Pflanze (Gilbert) 872.

Bildung von Oxalsäure bei der Vegetation (Berthelot und André) 473. Die Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers (Gossels) 805. Ammoniak in der Rübe (Battut und Pellet) 725. Absorption von Kalium- und Calciumcarbonat durch die Zuckerrübe (H. Leplay) 725. Ammoniak in der Rübe (Pellet) 725. Eiweifsbildung in der Pflanze (Müller) 925.

Wirk. von Eisenoxydul auf die Vegetation (Kellner) 236.

Nährstoffe der Pflanzen (J. Böhm) 500. Assimilation des Asparagins durch die Pflanze (Bässler) 806.

Agrikulturchemie.

Thomasschlacken zur Düngung (Holdefleifs) 15. Amerikanischer Düngerfabrikantenverein (Hüttner) 95. Thomasschlacke zum Düngen (Pieper) 95. (Hoyermann) 158. Ferrosulfat als Dünger (Griffiths) 97. 460. Konservierung d. Stallmistes (Holdefleifs) 214. Düngewert d. Adlerharns (Hornberger) 236. Umbildung stickstoffhalt. Düngerstoffe im Boden (Tuxen) 281. Gewinnung eines phosphorreichen Teiles der Thomasschlacke (Scheibler) 285. Torfstreu (Haupt) 460. Kalidüngung (Märcker) 527. Neue Theorie der Düngung (Liebscher) 587. Verwertung der Thomasschlacken (Martino) 687. Kulturversuche mit Phosphatdüngung (Fittbogen) 806. Sulfitcellulose (Frank) 807. Eigensch. des Wollhaares (Chludzinsky) 750. Torf als Dünger (Nessler) 873. Chilisalpeter als Düngemittel (Stutzer) 873. Löslichkeit der Phosphorsäure (Fletcher) 873. Thomasschlackenmehl (Frank) 806. Der neueste Dünger (Haupt) 806. 912. Thomasschlacke in der Landwirtschaft (König) 925. Vierbasisch phosphorsaurer Kalk (Stutzer) 925. Thomasschlacken (Stutzer) 725. Thomasschlacken zum Düngen (Wagner) 606.

Vegetation (Hilgard) 15. Fixation des atmosphärischen Stickstoffs im Ackerboden (Joulie) 22. Bereicherung eines Wiesenbodens an Stickstoff (Dehérain und Maquenne) 152. 926. Wasserkapazität der Bodenarten (Wollny) 281. Kapillare Leitung des Wassers im Boden (Wollny) 281. Einfl. des Bodens auf die Temperatur der Luft (Wollny) 282. Spez. Gew., Volumgewicht und Luftkapazität der Bodenarten (Wollny) 283. Einfl. des Gips auf die Nitrifikation (Warington) 429. Bestimm. des organischen Kohlenstoffs in Bodenarten (Berthelot) 460. Stickstoffverbindungen (Berthelot und André) 461. Erschöpfung und Bereicherung des Bodenstickstoffs (Strecker) 726. Fixierung des Stickstoffs im Boden (Joulie) 726. Feuchtigkeitsverh. des Bodens (Wollny) 730. Gehalt des Bodens an Kohlensäure (Wollny) 736. Mikroben des Bodens (Laurent) 870. Bodenabsorption (Kellner und Ota) 926. Stickstoff des Bodens (Lawes, Gilbert u. Warington) 926.

Wärme des Bodens (Marek) 521. Einfl. des spez. Gew. des Saatgutes auf das Produktionsvermögen der Kulturpflanzen (Wollny) 726. 726. Bedeutung der organ. Säuren f. d. Lebensprozefs der Pflanzen (Warburg) 726. Wachstum der Kulturpflanzen (Tschaplowitz) 926. Brennheu (Mack) 97. Ursprung und Wert der Ölkuchen 107. Zusammens. von Heu 316. Verdaulichkeit von Futterstoffen (Ladd) 524. Fütterungsversuche mit Heu (Bröckema und Ad. Mayer) 524. Fütterung mit Diffusionsrückständen (Stutzer u. Werner) 926. Zuckerfütterung (v. Werther) 926. Futterstoffe (Schulze, Steiger u. Bosshard) 926. Zuckerfütterung an Schweine (Lehmann, Fr.) 926. Zuckergehalt einiger Ölkuchen (Burkhardt) 937.

Tierchemie.

Blutfarbstoffe (Hoppe-Seyler) 526.

Bestandteile des Tierkörpers.

Gröfse des Hämoglobinmoleküls (Zinoffsky) 97. Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Tiere (Hausser) 215. Das Wesen der Blutgerinnung (Holzmann) 236. Subst., welche Hämoglobin in Methämoglobin umwandeln (Hagen) 429. Einw. von Wasser auf Oxyhämoglobin (Hüfner) 430. Darst. der Häminkrystalle (Bikfalvi) 499. Gärungsfähige reduzierende Subst. im Blut (Seegen) 430. Zucker im Blut (Seegen) 479. Blutfarbstoff 685. Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes (Bohr) 807. Hämin (Nencki und Sieber) 886. Parahämoglobin (Nencki) 937. Hämatoskopie (Honocque) 938.

Gallensäuren (Schotten) 344. Menge der Kohlensäure in der Menschenleber (Kratschmer) 15. Holzgummi (Koch) 932. Dem Glykogen verwandter Körper in den Gregarinen (Bütschli) 201.

Mucin (Hammarsten) 40. Mucin aus der

Sehne des Rindes (Löbisch) 97. Chemie des Zellkernes (Kossel) 345.
Einige die Phosphate des Harns betr. Verhaltnisse (Ott) 152. Aromat. Verbindungen im Harn und Darmfäulnis (Baumann) 284. Pathologische Säure im Harn von Diabetikern (Stadelmann) 284. Ptyalin und Labferment im menschlichen Harn (Holovotschiner) 327. Entstehung des Acetons (Rosenfeld) 430. Ausscheidung des Schwefels im Harn (Heffter) 582. Eiweiſs im Harn (Posner) 730. Zucker im Harn (Seegen) 730. Mucin im Harn (Citron) 775. Flüchtige Fettsäuren im Harn (Jaksch) 807.
Chem. Unters. der Nervensubst. (Josephine Chevalier) 284.
Chemie der Milch (Sembritzky) 201. Fettgehalt der Milch (Cordes) 807. Physiologie der Milchbildung (Lehmann) 807.
Bestandteil der Leber, schwefelhaltiger (Drechsel) 585. Wollschweiſs vom Schaf (Buisine) 761. Eisengehalt der Leber (Zaleski) 808. Über die Veränderung der Schweiſswässer (Buisine) 939. Pigmente der Chorioidea und der Haare (Sieber) 938. Physiologisch-chemische Unters. des Auges (Michel und Wagner) 938.
Schwefel in den Fäces (Salkowski) 285. Zur chemischen Kenntnis des Embryo (Raske) 480. Der Harn nach Naphtalingebrauch (Penzoldt) 939. Wirk. des Xanthins (Filehne) 939.

Tierphysiologie.

Chem. Unters. über die Ernährung und Entwickelung des Seidenspinners (Bombyx mori) (Kellner, S. Kahizaki, M. Matsuoko u. T. Yoshii) 945.
Pepton in bebrüteten Hühnereiern (Fischer) 150. Ernährung 8—15jähriger Kinder (W. Schröder) 314. Nährwert der Fleischpeptone (Zuntz) 481. Nährwert von Verdauungsprod. des Eiweiſses (Pollitzer) 481. Künstl. Ernährung der Säuglinge (Goliner) 939. Bildung von gasförmigem Stickstoffe im tierischen Stoffwechsel (Tacke) 939.
Physiol. Rolle des Lungengewebes (Granier) 776.
Bildungsstätte von Gallenfarbstoff (Stern) 481. Bildungsstätte der Harnsäure (Garrod) 731. Lipacidurie (R. v. Jaksch) 945. Hippursäurebildung (Tappeiner) 945.
Einfluſs des Kochsalzes auf die Acidität des Magensaftes (Leresche) 16. Verh. der Gallensäuren zu Eiweiſs und Peptonen (Maly u. Emich) 23. Verh. der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton (Emich) 23. Nährwert der Cellulose (Wilsing) 153. Verdauung (Ewald und Bois) 154. Verdauung der Fette (Bourquelot) 155. Verwertung der Cellulose im tier. Organismus (v. Knieriem) 201. Wirkung des Alkohols, Kaffee, Bier, Thee etc. auf die Verdauung (Bikfalvi) 215. Verh. der Eiweiſsstoffe bei der Darmverdauung (Wenz) 217. Milchverdauung im Magen (Reichmann) 237. Umw. des Peptons durch die Leber (Seegen) 238. Proteïnverdauung (Stutzer) 285. Diastat. Wirkung des Speichels (Chittenden u. Smith) 314. 407. Schicksal des Pepsins u. Trypsins im Organismus (Leo) 315. Verdauende Eigenschaften der Galle (Ellenberger und Hofmeister) 347. Stoffwechselprodukte, Bestimm. im Kot (Pfeiffer) 347. Bildung von Glykuronsäure (Thierfelder) 408. Verdaulichkeit der Cellulose (Henneberg und Stohmann) 409. Resorption und Assimilation der Nährstoffe (Hofmeister) 409. Albumosen und Peptone (Kühne) 482. Verdauung (Ewald und Boas) 483. Ausscheidung der Harnsäure (Harbaczewski und Kanera) 483. Entstehung der freien Salzsäure des Magensaftes (Landwehr) 484. Verdaulichkeit des Weizenkornes (Kirchner) 560. Entstehung der aromat. Subst. im Tierkörper (E. Salkowski) 584. Kommt der Cellulose eiweiſssparende Wirkung zu? (Weiske, Schulze und Flechsig) 586. Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung (Hirschler) 586. Peptonpräparate (Krukenberg) 731. Nährwert von Fleischsolution (Krukenberg) 731. Stoffwechsel des Schweines (Meiſsl, Strohmer und v. Lorenz) 777. Verdauung der Proteïnstoffe (Stutzer) 809. Vermögen der Leber, aus Fett Zucker zu bilden (Seegen) 809. Magenverdauung des Pferdes (Goldschmiedt) 809. Die Magenverdauung in Chlorhunger (Cahn) 886. Bestimm. des Stickstoffes der Stoffwechselprodukte (Pfeiffer) 947. Caseïnpepton (Thierfelder) 946. Spaltung der Säureester der Fettreihe (Nencki) 945. Synthese des Fettes (Minkowski) 947.
Gift der Miesmuschel (E. Salkowski) 24. Einführung von Arsen nach dem Tode (Sutton) 24. Eſsbare Schwämme als Nahrungsmittel für den Menschen (Saltet) 41. Wirk. des narkotischen Prinzipes des Hopfens (Smith) 41. Einfl. von Arzneimitteln auf die Magenverdauung (Klikowicz) 41. Anästhesierende Wirkung des Apomorphins (Bergmeister u. Ludwig) 111. Arsenikesser in Steiermark (Knapp) 217. Bildung des Harnstoffes in der Leber (v. Schröder) 285. Wirk. des Cocaïns (H. Krüger) 486. Nährwert der Pilze (Mörner) 809. Atropin, Cocaïn und Caffeïn (Skinner) 887. Einw. von Kakodylsäure auf den tier. Körper (Marshall u. Green) 810. Einfl. des Strychnins und Curare auf Leber (Demant) 810. Hypnon (Merck) 526. Physiol. Wirk. des Paraldehyds (Bókai) 622.
Welche Temperaturen sind beim Genusse warmer Speisen und Getränke zulässig (F. Späth) 314. Füttern des Zuckers an Tiere (Pfeiffer und Lehmann) 877.

Medizinische Chemie.

Pepton in Uterusfibromen (Fischl) 155. Urethan (Jaksch) 155. Atropinvergiftung.

(Kratter) 217. Pathologie der Zuckerharnruhr (Zaleski) 327. Gifte, die normal im Organismus existieren (Bouchard) 409. Jodol (Pahl) 486. Einfl. des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung (Umbach) 777. Hämoglobinometrie (Gnezda) 810. Schwefelkohlenstoffvergiftungen (Kaether) 810. Kasuistik der Kohlenoxydvergiftung (Gross) 810. Tiefe der Bedeutung chem. Reizmittel für das Entstehen von Eiterung (Brewing) 810. Butylchlorat als Antidot gegen Strychnin (E. Koch) 811. Wirk. der gasförmigen Gifte (Belky) 887. Trefusia (Luigi d'Emilio) 889. Gelosin (Guèrin) 889. Farbstoffe der melanotischen Sarkome (Berdez u. Nencki) 889. Chylurie (Huber) 889. Therapeut. Anw. des Fahlbergschen Saccharins (Aducco u. Mosso) 940.

Hygieine.

Unters. von Leitungswasser (Grahn) 26. Wasserdämpfe zur Desinfektion (Herscher) 26. Bleiröhren der Wasserleitung (Reichardt) 26. Verunreinigung des Trinkbranntweins (Baer) 27. Analyse der Trinkwässer (Pouchet) 27. Bakterien und Grundwasser (Renk) 27. Römische Wasserleitungen von Lyon (Corfield) 41. Hygieinisches Institut der Budapester Universität (v. Fodor) 41. Selbstreinigung von Schmutzwässern (A. Müller) 156. Desinfektion von Schlächtereiblut (A. Müller) 156. Harnkonservierung (A. Müller) 156. Reinigung städtischer Abwässer zu Essen (Wiebe) 201. Bakteriologische Unters. der Essener Abwässer (Wahl) 201. Bakterioskopische Wasseruntersuchung (Link) 285. Hefetrübe Biere, Gesundheitsschädlichkeit (Simanowsky; Pettenkofer) 315. Hefetrübe Biere (Pettenkofer) 315. Geruch des Leuchtgases und Leuchtgasvergiftung (Bunte) 396. Reinigung von Wasser (Frankland) 431. Mikroorganismen im Trinkwasser (Leone) 486. Gehalt der Seeluft an Mikroorganismen (Moreau und Miquel) 486. Wasseruntersuchung (Geissler) 487. Keimgehalt brauchbarer Trinkwässer (G. Wolffhügel (631). Apparat zur Sterilisierung der Milch (W. Hesse) 631. Amtliche Kontrolle der Milch (Verwaltungskomitee d. Kgl. Schwedischen Landwirtschaftsakademie) 632. Wasseruntersuchung (Freih. von Malapert-Neufville) 633. Verh. von bleihalt. Zink beim Umschmelzen (Kraut) 731. Einfl. von Gasen auf den Organismus (Lehmann) 732. Bakteriengehalt des Eises (Fränkel) 734. Salol (Nencki) 751. Verh. der Bakterien im Trinkwasser (Bolton) 732. Wasserfiltration (W. Hesse) 777. Best. der Luftfeuchtigkeit (Deneke) 778. Reinigung des Wassers (von Cochenhausen) 779. Sauerwasser in der Stärkefabrikation (R. Schütze) 780. Bodenfeuchtigkeit und Milzbrandbacillus (Soyka) 811. Reinigung von Abfallwässern (Morgenstern) 891. Blei in den Speisekonserven (Rjättochevsky) 926. Neues Antisepticum (Lister) 947.

Desinfektion durch Temperaturerhöhung (M. Wolff) 41. Sulfoleate (Müller-Jacobs) 159. Desinfektion mit salpetriger Säure (Langbein) 176. Desinfektion mit dem Salzwasserofen (Dobroslawin) 304. Desinfektion (Hagen) 319. 332. Wirk. und Anw. des Naphtalins (Stewart) 348. Desinfektion vom Kielraum der Schiffe (Koch u. Gaffky) 633. Desinfektion durch Hitze (Rohn) 634. Desinfektionsmittel (Blyth) 734. Sublimatdämpfe als Desinfektionsmittel (Heraeus) 735. Aseptol (Hüppe) 940.

Pharmazeutische Chemie.

Pharmakognostische Unters. der Nux vomica (Schär) 41. Cannabinon (E. Merk) 128. Gereinigtes Kammfett und Klauenöl (Dietrich) 286. Jodoformgeruch (Pototzky) 288. Künstliche Pepsine (Coombs) 347. Caseïn-(Milch)-Pepton (Weyl) 410. Pharmazie bei den alten Kulturvölkern (Berendes) 411. Verunreinigung von Natrium bicarbonicum (Mylius) 735. Giftiger Bestandteil der Morchel (Böhm und Külz) 735. Verunreinigung von Natriumdicarbonat (Wimmel) 735. Wirks. Bestandt. der Asclepias currassa vica (Gram) 735. Vanillin in der Asa foetida (E. Schmidt) 891. Milchsaft der Euphorbiaceen (Henke) 891. Bismuthum salicylicum (Langgaard) 911.

Sublimatseife (Geissler) 287.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Krystallographie.

Isomorphie zwischen Uran und Thorium (Rammelsberg) 873.

Spezielle Mineralogie.

Staurolith (Coloriano) 41. Krystalle von Analcit, von Lake Superior, Phoenix-Mine, Copper Region (Penfield) 41. Allanit als Bestandteil der Felsenarten (Jöding und Cross) 41. Natürliches Antimon bei Prince William (Kunz) 97. Optische Untersuchung von Mineralien (Lacroix) 157. Chem. Laboratorium der Universität Virginia über Mineralien (Brown) 202. Fasriges Disilikat von Nelson Co. Virginia Patterson) 202. Siliciumplatin und Allanit von Nelson Co., Viginia (Memminger) 202. Zersetzungsprodukt von Allanit, eine Abart von Kaolin von Nelson Co. Virginia

(Valentine) 202. Chlorit von Albemarle Co., Virginia (Bird) 202. Beryll von Amelia Co. (Baker) 202. Koppit (Bailey) 202. 675. Eisenerze (Welch) 243. Vork. von Schwefel auf der Insel Saba (Lunge) 334. Krystallis. Tiemannit und Metacinnabarit (Penfield) 369. Embolit (Munro) 369. Gahnit von Roso, Massachusetts (Dana) 369. Allanit und Gadolinit (Eakins) 675. Bildung von Bittersalz (Priwoznik) 676. Apatite und Wagnerite (Ditte) 781. Quecksilbergehalt asturischer Zinkblende (Soltsien) 873. Bittersalz als Absonderungsprodukt einer Schwefelquelle

Geologische Chemie.

Bildung des Natronsalpeters im Boden (Müntz) 97.

Gesteine.

Thonerde des Passauer Waldes (Putz) 369. Der Ortstein im Diluvium und Alluvium (Ramann) 500. Eruptionsprodukte des Ätna (Ricciardi) 675. Verwitterungsprodukte des Granits (Hilger und Lampert) 873.

Anthracide.

Vork. von Erdöl, Asphalt, Kohlenwasserstoffgasen, bituminösen Schiefern und Steinkohlen etc. in Amerika (Zincken) 202. Asphalt (Iwan) 369.

Wässer.

Mineralwasser von Chabetout (Thabuis) 202. Schwefelwasser von Langensalza (Reichardt) 243. Chemie des Meerwassers (Hamberg) 243. 676. Brunnen der Stadt Mülheim (Moers) 369. Thermen von Warmbrunn (Poleck) 369. Mineralwässer von Chatel-Guyon (Caméré) 370. Therme von Leuk (Lunge u. Schmidt) 675. Wässer von Hamburg (Niederstadt) 676. Seewasserunters. von Jan Mayen. (Kliemetschek u. Sobieczky) 676. Hydrologie in Rheinhessen (Egger) 676. Wasser der Nahe (Egger) 676. Wasser von Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne) (Willm) 781.

Luft und Gase.

Meteoriten.

Meteorit von Fomattan, Jalisco, Mexiko (Shepard) 43. Meteorit von Grand Rapids Michigan (Riggs) 98. Meteoreisen von Trinity-County, Californien (Shepard) 371.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Schema für qualitative Analyse (Warder) 43. Bestimm. des Schmelzpunktes (Loviton) 98. Quantit. Analyse durch Elektrolyse (Moore) 647. Anw. von Natriumfluosulfat (Vortmann) 856.

Reagenzien und Apparate.

Anw. des bromsauren Kalis in der Maſsanalyse (Kratschmer) 98. Darst. des neutralen Lackmuspapiers (Mays) 99. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft (Nienstädter und Ballo) 99. Paratoluidinsulfat als Reagens auf Salpetersäure (Rosenstiehl und Lauth) 123. Neues Reagens für schwache Säuren (Engel) 169. Indikatoren (Engel) 203. Herst. einer haltbaren Jodkaliumstärkelösung (Reinhardt) 218. Neues Lötrohrreagens (Moser) 243. Kongorot zum Titrieren von Anilin (Julius) 435. Photochemische Reaktion der Lösung von Schützenberger (Jodin) 436. Neues Reagens auf freie Säure (Hösslin) 436. Lackmoid als Indikator (Rosetti) 738. Ätherlösliche Substanz in Flieſspapier (Vieth) 782. Gebrauch von Seifenlösungen beim Titrieren (Ellis) 797. Über noch wahrnehmbare Gewichtsmengen stark riechend. Stoffe (Fischer und Penzoldt) 947.
Filtration mittels leicht löslichem und leicht flüchtigem Filter (Gooch) 100. Apparat für Schmelzpunktbestimmung (Olberg) 244. Urometer (Bellamy) 328. Apparat zur Bestimm. der Kohlensäure in Saturationsgasen (G. Burkhard) 372. Schöne's Schlemmapparat (Holthof) 372. Rückfluſskühler (Allihn) 436. Absorptionsapparat für Kohlensäurebestimmungen (Strohmer) 538. Apparat zur Messung des Gase (Keiser) 648. Trocknen von Fetten (Sonnenschein) 677. Zurückhalten von Bleisalzen durch Filter (O'Shea) 679. Absorptionsvorlage (Bensemann) 677. Natriumlampe für Polarisationslicht (Landolt) 738. Laktokrit (de Laval) 797.

Spektralanalyse.

Nachw. des Blutfarbstoffes (Maschek) 677.

Elementaranalyse.

Bestimm. des Kohlen- und Wasserstoffes (Lippmann und Fleissner) 371. Bestimm. des Kohlen- und Wasserstoffes (Jannasch und V. Meyer) 677.

Wasseranalyse.

Auffind. von Metallen im Trinkwasser(Cooper) 374.

Mafsanalyse.

Normallösungen (W. Fresenius) 538. Normallösungen (Tollens) 678.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Bester Deckglaskitt (Heydenreich) 43. Heizbarer Objekttisch (Löwit) 43. Mikroskopisch-chemische Reaktionen (Streng) 43. Reichert's neuer beweglicher Objekttisch (E. v. Fleischl) 43. Färberei zu mikroskopischen Zwecken (Gierke) 43. Winkel's Mikrometerocular (Behrens) 43. Bernsteinlack z. Verschliefsen mikroskopischer Präparate (Behrens) 43. Neue Mikroskopformen (Dippel) 43. Mikrochemischer Nachw. von Cholesterinfett in der Körnerschicht der Epidermis (Lewin) 203. Nachw. von Finnen in Wurst (Schmidt-Mühlheim) 218. Mikroskopisch-chemische Analyse (Haushofer) 329. Neue Einschlufsmasse für mikroskopische Präparate (H. L. Smyth) 448. Mikroskopisch-chemische Reaktion auf Natrium (Streng) 488. Mikroskopische Analyse (Haushofer) 488. Mikroskopisch-chemische Bestimm. von Kobalt, Nickel u. Natrium (Streng) 488. Mikrochemische Mineralanalyse (Behrens) 601. Harze für mikroskop. Zwecke (Witt) 670. Neues Mikrotom (Schiefferdecker) 678. Mikrometerbewegung an den Zeifs'schen Stativen (Czapski) 678. Darst. einer guten Karminlösung (Unna) 799. Mikrochem. Prüf. von Pflanzensamen auf Eiweifskörper (Szymanski) 799. Mikrosk. Prüf. der Gespinnstfasern (Focke) 948.

Metalloide.

Bildung von Kohlenoxyd (Tacke) 857.

Bestimm. von Sauerstoff in Wasser (Miss K. J., Williams u. Ramsay) 648. Bestimm. von Ozon (Rudeck) 948.

Silberblechschwefelprobe (Rinman) 218. Schwefelbestimmung (Salkowski) 245. Neue kolorimetrische Schwefelprobe für Eisen (Wiborgh) 329. Bestimm. von Schwefel im Eisen (Möller) 489. Bestimm. der Schwefelsäure (Wilsing) 490. Bestimm. des Schwefels in Sulfiden (Weil) 678. Bestimm. der Sulfate (Quantin) 948.

Trennung der Halogene (Causse) 329. Bestimm. des wirksamen Chlores im Chlorkalk (Lidow) 374. Nachw. von Jod, Brom und Chlor (Dechan) 679. Bestimm. des Chlors neben Brom (Vortmann) 679.

Prüf. von Jodkalium (Mühe) 43. 375. Verh. von Jodkalium zu lufthaltigem destill. Wasser (Mühe) 218. Trennung von Jod und Brom (Holton) 329. Prüf. des Jodkaliums (Weppen u. Lüders) 374; (Beckurts und Freytag) 454. 490.

Nachw. von Brom in Alkaloiden (Weller) 245. Nachw. von Bromiden (Fenton) 648. Natrium bromatum (Brenstein) 656.

Indirekte Fluorbestimmung (Bein) 330.

Nachw. von Blausäure (Vortmann) 857.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (A. v. Asbóth) 161. — (C. Arnold) 337. 858. Best. des Stickstoffes (Ulsch) 375. — (Jodlbauer) 433. Bestimm. des Stickstoffes im Hundeharn (Bohland) 539. Bestimm. des Gesamtstickstoff (Horbaczewski) 680. Stickstoffbestimm. (Rindell u. Hannin) 680. — (Kulisch) 680. — (Schmitz) 680. Azotometrie und Azotometer (Knop) 680. Bestimm. der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandteile (Schulze) 680. Stickstoffbestimm. (Weiske) 857.

Nachw. der Salpetersäure und Chlorsäure (Béhal) 124. Bestimm. der Salpetersäure (Reichard) 858. Analyse der Sprengstoffe (Lunge) 948.

Ammmoniak im Boden (Berthelot u. André) 500. 502. 726. Bestimm. des Ammoniaks im Boden (Schlösing) 501. 726. 738. 799. Bestimm. des Ammoniakstickstoffes (Baumann) 858.

Bestimm. des Phosphors im Roheisen und Stahl (Kalmann) 44. 44. Bestimm. der Phosphorsäure im Stahl (Wood) 100. Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken (Brunnemann) 170. Bestimm. der Phosphorsäure in Handelsprod. (Joulie) 171. Bestimm. von Phosphor im Eisen und Stahl (Mackintosh) 378. — (Meincke) 682. Molybdänmethode zur Bestimm. des Phosphors (v. Reis) 437. Bestimm. der lösl. Phosphorsäure (Emmerling) 503. Bestimm. des Phosphors (Huss) 681; (Bente) 948. Nachw. von Phosphor (Mankiewicz) 799.

Bestimm. von Arsenik in Erzen (Lehmann und Mayer) 124. Quantit. Bestimm. von Arsen (Headden u Sadler) 378. Bestimm. von Arsen (Mac Cay) 649. Arsennachweis (Hager) 680. Bestimm. der Arsensäure und Borsäure (Fresenius) 682. Trennung von Arsen, Antimon und Zinn (E. Lesser) 738; (A. Carnot) 740. 799. Reinsch's Arsennachweis (Hager) 680.

Trennung des Antimons von Zinn (Carnot) 740.

Schnelle Bestimm. von Kohlenstoff, Phosphor etc. im Eisen u. Stahl (Périllon) 203. Kohlenstoffbest. im Eisen (Eggertz) 682. Oxalsäurebestimm. im Harn (Nickel) 860.

Aufschliefsen der Silikate (Stolba) 203.

Apparat zur Bestimm. des Wasserstoffsuperoxyds (de Thierry) 328. Bestimm. des Wasserstoffsuperoxyds (Blarez) 328. Wertbestimm. des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds (Riche) 378.

Metalle.

Legierungen und Mineralien (Th. Bailey) 682.
Quecksilberoxychlorid und -oxybromid (Thümmel) 100. Bestimm von Chlornatrium (Laube) 246. Flammenreaktion auf Kalium u. Natrium (Schweissinger) 331. Bestimm. von kaust. und kohlens. Alkalien nebeneinander (Phillips) 682.
Sodatitration (E. B.) 682.
Nachw. von Thallium (Werner) 171.
Verdrängung des Ammoniaks (Berthelot u. André) 740. 799.
Volumetr. Bestimm. der Erdalkalien (Knöfler) 100. Untersch. des Barytweifs von anderen weifsen Materialien (Finkener) 203.
Bestimm. von Calcium bei Gegenwart von Strontium (Bloxam) 812.
Prüfung des Aluminiumsulfates (Hager) 840.
Bestimm. der Thonerde (Bayer) 124. 682.
Trennung und Bestimm. des Zirkons (Bailey) 172. 682. Bestimm. von Zirkon durch Wasserstoffsuperoxyd (Bailey) 451. 682.
Trennung des Zinks von Kadmium durch Elektrolyse (Eliasberg) 172. Reduktion von Ferrilösungen (Beebe) 601. Analyse von Eisen u. Stahl (Sprenger) 949. Best. von Eisen und Thonerde in mineralischen Phosphaten und Düngern (Thomson) 602.
Bestimm. des Chroms (Vignal) 246. 507.
Bestimm. von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten (Dyer) 172; (Jones) 248. Best. von Eisenoxyd (Donath und Jeller) 683. Mafsanalyt. Bestimm. des Eisens (Strohmeyer) 740.
Bestimm. des Zinks in der Zinkasche (Marquardt) 249. Trennung und Bestimm. von Zink (Carnot) 379. 380. Bestimm. des Zinks (Bein) 740.
Bestimm. von Mangan in Eisen (Meinecke) 437.
Trennung und Bestimm. von Nickel (Carnot) 379. 380. Nickelanalyse (Langbein) 748. Bestimm. des Nickels auf vernickelten Waren (Köbrich) 910.
Trennung des Urans von den alkalischen Erden (Alibegoff) 649.
Prüf. von Mischungen von Zinn und Blei (Wachsmuth) 491. Trennung von Zinn und Antimon (Girard) 949.
Trennung des Goldes u. Platins von Zinn etc. (Fresenius) 741.

Analyse organischer Verbindungen.

Analyse des Bleisuperoxyds (Ebell) 378.
Nachweis von Quecksilber (Kroupa) 250. Nachw. von Quecksilber im Harn (Wolff und Nega) 540.
Volumetr. Bestimm. des Kupfers (Low) 204. Trennung und Bestimm. von Kupfer (Carnot) 379. 380.
Elektrolyt. Bestimm. des Quecksilbers (de la Escosura) 602.
Trennung und Bestimm. von Kadmium (Carnot) 379. 380.
Titration saurer Wolframate (H. Schmidt) 649.
Trennung von Titan und Aluminium (Gooch) 437.
Oxycellulose zur Bestimm. des Vanadins (Witz und Osmond) 438.
Bestimm. des Schmelzpunktes der Fette (Reinhardt) 250. Spektrosk. Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenindustrie (Schoop) 331. Unters. der Fette (Bensemann) 381.
Essigsaures Uranoxyd als Reagens auf Albumin (Kowalewsky) 100. Prüf. des Harns (Jolly) 411. Nachw. der Alkaloide (Chibret und Izarn) 540. Nachweis von Stärke (Heinricher) 741.
Trockenbeerweine (Schaffer) 100. Gerichtliche Chemie, Aloin u. Aloe (Dragendorff und Dietrich) 557. — Chloralhydrat (Dragendorff und H. Baron Tiesenhausen) 636. — Myoctonin (Dragendorff u. Salomonowitsch) 861.
Chemische Reaktion des Blutes (E. de Renzi) 44. Farbenreaktionen des Chinins und Chinidins (Weller) 245. — von Alkaloiden (Lenz) 250. Strychninreaktion (Flückiger) 412. Charakterist. Reaktion des Sulfofuchsins (Blarez) 412. Thalleiochinreaktion (E. Mylius) 602. Morphinreaktionen (Donath) 650. Unterscheidung von Teer- und Pflanzenfarben (Blarez u. Deniges) 742. Kaliumpermanganat als Reagens auf Alkaloide (Beckurts) 742. Urethan (Jacquemin) 743. Thalleiochinreaktion (Vulpin) 746. Niederschlag, welchen Pikrinsäure im Harn erzeugt (Jaffé) 813. Neue Zuckerreaktionen (Molisch) 879. Einwirk. von Chlorwasser auf Brucin (Beckurts) 892. Farbenreaktion zur Erkennung der Alkaloide (Beckurts) 949. Atropinreaktion (Flückiger) 504. Diphenylaminreaktion (Szilasi) 956.
Prüfung der ätherischen Öle (Carles) 125. Prüf. des Mandelöls (Vulpius) 251. Kuhbutterfett (Bensemann) 412. Prüf. von Cocainum hydrochloricum (Beckurts) 412. Prüf. von Pfefferminzöl (Fritzsche) 639. Prüf. des Pankreatins (Snow) 744. Chem. Unters. des Pfeffers (Weigmann) 744. Unterscheid. des Weinessigs vom Spritessig (Weigmann) 744. Ätherprüfung und Milchzuckerprüfung (Vulpius) 745. 831. Unters. von Extrakten (Schweissinger) 813. Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter (Virchow) 840. Prüf. von Sesamöl (Schädler) 950. Milchzuckerprüfung (Vulpius) 745. Prüf. der Balsame (Kremel) 950. Prüf. von japanischem Pfefferminzöl (Niederstadt) 950. Prüf. auf die Farbe von gelben Rüben in der Butter (Moore) 950.
Gerbstoffe (Nötzli) 238. 412. Best. des Cadmiums (Kohner) 813.
Nachw. von Zucker im Harn (Einhorn) 44. Erkennung von Mutterkorn in Mehlsorten

(Hilger) 100. Sulfofuchsin in den Weinen (Cazeneuve) 101. Nachw. der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe (O. de Koninck) 102. Nachw. von Teerfarbstoffen im Wein (Cazeneuve) 172. Nachw. von Aceton (Chautard) 173. Bestimm. der Oxalsäure im Harn (Salkowski) 251. Chem. Nachw. von Blutfarbstoff im Harn (Rosenthal) 251. Nachw. der Salicylsäure im Wein und Bier (Röse) 412. Bestimm. des Invertzuckers (Bodenbender) 413. Nachw. von Invertzucker (Degener u. Schweitzer) 430. Nachw. von Zucker im Harn (Einhorn) 438. Trennung des Globulins von Albumin im Blutserum (Mikhailoff) 540. Nachw. des Fuselöls in Spirituosen (Uffelmann) 745. Unterscheid. der Chrysophansäure vom Santoninfarbstoff im Harn (Hoppe-Seyler, G.) 746. Nachw. von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost (Dannenberg) 840. Nachw. der Säurefarbstoffderivate im Wein (Holdermann do Rego) 842. Absch. von Strychnin und Morphium, Fett (Focke) 951. Nachw. von Blutflecken (Dannenberg) 840. Nachw. der Peptone im Blut und Harn (Georges) 951.

Bestimm. des Invertzuckers im Rübenzucker (Herzfeld) 59. Bestimm. des Glycerins (Fox und Wanklyn) 102. Nachw. von Fuselöl (Röse) 102. Bestimm. des Alkaloidgehaltes der Chinarinden (Swaving) 102. Filtration des Harnstoffs (Pflüger und Schenk) 248. Harnstoffbestimmung (Salkowsky) 251. Kreatinbestimmung im Harn (Salkowski) 252. Unters. der Biere (Bohlig) 413. Messung der Eiweißmenge im Harn (Guttmann) 438. Nachw. von Methoxyl (Zeisel) 439. 891. Bestimm. des Milchfettes (Caldwell u. Parr) 441. Bestimm. der reduzierenden Subst. im Harn (E. Salkowski) 441. Bestimm. der Albuminoide (Parr) 441. Glycerinbestimm. (Amthor) 441. Bestimm. des Zuckergehalts der Rüben (v. Niessen) 441. Glycerinbestimm. (Medicus) 441. Glycerinbestimm. bei der Weinanalyse (Barth) 504. Best. des Globulins im Harn (Ott) 540. Bestimm. des Glycerins im Wein und Bier (Skalweit) 541. Bestimm. der Schwefelsäure im Harn (E. Salkowski) 541. Nachw. des Atropins (Beckmann) 603. Quantit. Invertzuckerbestimm. (Herzfeld) 603. Fuselbestimm. im Trinkbranntwein (Stutzer u. Reitmair) 603. 844. Trenn. des Eiweifs von Peptonen (Weiske) 845. Best. des Sulfofuchsins im Wein (Bellier) 845. Rohfaserbestimmung (Hoffmeister) 845. Gerbstoffbestimmung (Dieudonner) 843. Best. der Essigsäure (Wiley) 844. Best. der Carbolsäure; Best. des Phenols und Prüf. von acidum carbolicum (Beckurts) 861. Best. des Globulins im Harn (Pohl) 861. Best. des Phenols (Toth) 861. Best. der Harnsäure (Haycraft) 891. Best. von Harnstoff (Green) 892. Best. des Trockenextrakts vom Wein (Bouilhon) 892. Analyse der Peptone (Bodländer) 892. Best. des Traubenzuckers im Harn (Green) 892. Best. des Schwefels in Eiweißkörpern (W. Kochs) 894. Best. des Invertzuckers (Wolpert 955. Best. des Invertzuckers in Rohzucker (Wolf) 955. Unters. fetter Öle (Herz) 955. Branntweinprüfung (Traube) 954. Fällung des Dextrins durch Eisen (Landwehr) 954. Best. des Oxyhämoglobins im Blut (G. Müller) 954. Best. des Invertzuckers (Bruhns) 955. Best. des Harnstoffs (Pflüger) 954. Jodaddition der ätherischen Öle (Barenthin) 954.

Verhalten der Ptomaïne bei forensisch-chemischen Arbeiten (Tamba) 505. Gerichtliche Chemie, Convolvulin und Jalapin (Dragendorff) 589. Beiträge zur gerichtl. Chemie, Phenol (Dragendorff und Jacobsen) 828. — Lopelialkaloide (Dragendorff u. Rosen) 873. — Thallin (Dragendorff u. Blumenbach) 873. — Aloin und Aloë, Phenol, Myoctonin (Dragendorff) 557. Ausmittelung der Alkaloide, Ptomaine (Beckurts) 894. Forensische Chemie (Hilger) 955.

Entdeckung von Verfälschungen in Ölen (Carter) 44. Nachw. von Mineral- und Harzöl in anderen Fetten (Focke) 44. Verfälschung des Bienenwachses (Clarency) 174. Asphaltanalyse (Bein) 204. Honigprüfung (Hehner) 204. Wertbestimm. des Ozokerits (Lach) 238. Wertschätzung des Knochenmehls (Fittbogen) 240. Qualitat. Analyse von Farbstoffen (Witt) 297. Indigobestimm. in Wollenstoff (Taverne) 398. Handel mit Kunst- und Mischbutter (J. Salkowsky) 441. Bestimm. des Harzes in Seifen und Fetten (Grillner und Szilasi) 441. Best. von Harz in Seifen (Wright u. Thompson) 443. Nachw. von Traubenzucker in Leder (Kohnstein) 444. Butterprüfung (Hager) 495. O luntersuchung (Morawsky) 604. Verdickungsmittel der Mineralschmieröle (Marquard) 604. Unters. von Seifenpulver (Finkener) 783. Kunstbutter (Sell) 798. Erkennung von Steinkohlenteeröl 815. Pflanzen- und Tierfaser (Molisch) 830. Verseifung von fetten Ölen (Allen) 874. Prüf. von Whisky (Richardson) 894. Elaidinreaktion (Finkener) 955. Prüf. von Olivenöl (Dieterich) 956. Diphenylaminreaktion (Herz) 956. Prüf. von Opium (Dieterich) 956. Butteruntersuchung (A. Müller) 956. Nachw. von Alaun (Herz) 956; Untersuchung von Gewürzen (Herz) 956. Pfefferfrucht, chemische Unters. (Röttger) 956. Unterscheidung von Cacaobutter und Cocosöl (Hager) 956. Bestimm. der Weinsäure (Bornträger) 955.

Pfefferfälschung (Ditzler) 441.

VIII. Technische Chemie.

Einw. von Säuren auf Metalle (Lunge) 252. Zerstörung der Dampfkessel (Klein und Berg) 541.

Apparate.

Speisewasser, Kesselstein und Kesselsteinmittel (Gyssling) 103. Kesselsteine (Lunge) 239. Gew. von Sauerstoff (R. u. L. Brin) 445. Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen (Hurter) 702.

Bergbau.

Temperaturmessung im Erdinnern (Neubert) 110.

Metalloide.

Kondensation der Schwefelsäure in den Bleikammern (Bornträger) 106. Schwefelsäurefabrikation (Scheurer-Kestner) 445. Gloverturm in der Schwefelsäurefabrikation (Bornträger) 445. Gewinn von Schwefel (Ad. Vogt) 736. Acidim. Bestimm. der schwefligen Säure (Blarez) 746. Verwertung von Abfallsäuren (Chemische Fabrikaktiengesellschaft zu Hamburg) 960.

Elektrolytische Darst. von Hypochloriten 398. Regenerierung von Manganoxyd (Mactear) 845.

Prüf. von Salpetersäure (Beckurts u. Rougemont) 445. Mikrosk. Gefüge von Eisen und Stahl (Daelen) 750; (Sorby) 750.

Mafsanal. Best. der Phosphor- und Arsensäure (Joly) 193. Titrieren der Phosphorsäuren (Engel) 332. Orange 3 als Indikator (Engel) 502. Gew. von Phosphaten (Imperatori) 528.

Fabr. der Arsensäure (Schoop) 252.

Phosphorsaures Eisenwasser 288. (Mönch) 635.

Verwendung flüssiger Kohlensäure (Raydt) 382. Nutzbarmachung des natürlichen kohlensauren Gases (Redlich) 824.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Darst. der Alkalimetalle (Castner) 941. Glasstudien, venezianische Mosaikpasten (Schwarz) 825. Glasätzen (Reinitzer) 941. Herst. von künstl. Trass (Frühling) 941.

Verarbeitung von Alkalisilikaten (The Bowsilate Company in Albany, New-York) 332. Härten von Gipsabgüssen (Dennstedt) 335.

Vergoldung von Porzellan (Grénon) 623. Mattgold auf Porzellan (Ilmenauer Porzellanfabrik) 752. Steingut mit Avanturinglasur (Pätzsch) 815. Schmelzpunkt des Porzellans (Dieterici) 826.

Geschichte der Soda (Flückiger) 107. Ammoniaksodaprozefs (Mond) 189. Ammoniaksodafabrikation (Scheurer-Kestner) 447. Krystallis. Silikocarbonat (Rammelsberg) 446. Kalknatroncarbonat (Reidemeister) 447. Verarbeitung der Sodarückstände (Kynaston) 493. Darst. von Salzsäure und Ammoniak (Witt) 557. Schreib's Darst. von Ammoniaksoda (Schreib) 825. Asbestindustrie 125.

Aufschliefsung des römischen Alunits (Guyot) 493. Behandlung von Thomasschlacken (Drevermann) 160. Entfernung der Kohlensäure aus Barium- und Strontiumcarbonat (Radot) 752. Darst. von Strontiumhydrat (Mactear) 845. Darst. von Bariumchlorid (Mactear) 845.

Metallurgie.

Fabrik. von Chromaten und Dichromaten (Hood) 605. Darst. der Natronchromate (Walberg) 221. Gewinnung von Ferrocyanverbb. (Hempel und Sternberg) 223. Darst. von Zinnchlorid (Meilly) 223. Darst. von Bleiweifs (Kubel) 928.

Einw. von Ätznatron auf Metalle (Venator) 416. Wirk. von abwechselnder Hitze und Kälte auf Metalle (Wehrenfennig) 687. Über Schlacken (Vogt) 747.

Chem. Bindung des Phosphors im Roheisen (L. Schneider) 941. Einfl. des Siliciums auf die Eigenschaften des Gufseisens (Turner) 107. 174. 495. Löten von Gufseisen 655.

Entphosphorungsverfahren im Puddelprozefs (Beasley) 702.

Tula oder Niellosilber 432. Erhitzen des Gufsstahls (Osmond) 941.

Entphosphorung des Eisens (Schliwa) 111. — (Osann) 784.

Ferroneusilber 560.

Nickelgewinnung in Neukaledonien 588.

Kupferkrystalle von der Kupferfällung durch Eisen (Kosmann) 432. Kupferschmelzprozefs (Hering) 748.

Versilberung des Werkbleis (Hofmann) 748.

Säurefeste Bronze (Reitz) 192. Ferroneusilber (Société anonyme Le-Ferro-Nickel) 560.

Gewinnung von Zinn aus verzinnten Eisenabfällen durch Elektrolyse (Smith, J.) 190.

Verkupfern von Metallen (M. Herzog) 619.

Bower-Barff's Rostschutzverfahren (Boklberg) 768. Schutz gegen Rosten des Eisens (Meritens) 800. Putzen von Silber 877. Anlaufen der Metalle, Schutz 864. Anw. der Elektrizität zum Versilbern und Vergolden (Zinin) 205. Versilberung auf kaltem Wege (Kayser) 758. Platinieren von Zink (K. Richter) 31. Überziehen

REESE LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

der Metalle mit Regenbogenfarben 62. Silberfarbe auf Messing 112. Brünieren von Gewehrläufen 176. Wetterbeständige Metallanstriche 557. Braune Beizen für Kupfer (Kayser) 655.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Fufsbodenkitt 16. Einfl. der Magnesia in Portlandcementen (Lechartier) 748. Erhärtung der Cemente (Levoir) 541. Hydraulizität der Cemente (Michel) 748. Härten von Gipsabgüssen 335. Einkitten von Glas in Metall (Krätzer) 634. Kitte für Eisenteile 635. Farbiger Kitt für Zink 639. Konservierung des Holzes mittels Kupfervitriol (Krätzer) 400.

Zuckerfabrikation.

Beziehungen zwischen dem Strontian und Rohrzucker (Sidersky) 57. Zuckerindustrie Brasiliens 58. Einfl. der Samenträger von Zuckerrüben auf den Zuckergehalt der nachfolgenden Generation (Marek) 58. Invertzucker (Herzfeld) 59. Bestimm. der Alkalität bei der Zuckerfabrikation (Burkhard) 59. Saccharisation des Rübensaftes auf barometrischer Grundlage (Divis) 59. Melassen (Leplay) 59. Regenerierung von Strontian (Lippmann und Lunge) 219. Darst. von Monostrontiumzucker aus Melasse und Sirupen (Scheibler) 220. Optisch neutraler Zucker in Produkten der Zuckerfabrikation (Leplay) 220. Patente, die für Zuckerindustrielle von Interesse sind (Scheibler) 332. Melasseentzuckerung (Haperath) 384. Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalte (C. Schultze) 495. Pseudo-Saccharin (Scheibler) 495. Rübensaft, Menge dess. (Pellet; Petermann) 495. Die Zuckerkrisis (Liebscher) 541. Qualitätsbest. von Rohrzucker (Redlich) 541. Einfl. der Superphosphate auf die Zuckerproduktion (Nantier) 556. Entw. der Zuckerrübe (Girard) 748. Milchanalyse (Härtling) 844. Darst. von Calciumsaccharat, Magnesia 815.

Produkte der Gärung.

Eindampfen durch den Leidenfrost'schen Tropfen (Bohlig) 748. Aschenbestimmung (Salzer) 941.

Branntwein.

Weinbranntwein (Ordonneau) 174. Einfl. des Abwässerns auf Hefe (Hayduk) 287. Regenerieren von Mutterhefe 297. Darst. von bakterienfreier Maische (C. Meyer) 352. Darst. von Chartreuse 383. Spiritusherstellung (Fawsitt) 399. Kognak 638. Gärkraft der Hefe (Hayduk) 726. Entfuselung von Spiritus 783.

Wein.

Analyse von Stachelbeerwein (L. Marquardt) 748. Elsässer Weise (Amthor) 748. Mufs jeder Wein Weinstein enthalten? (Petrovisch) 748. Zwetschen- und Tresterbranntwein (Petrovisch) 748. Kalifornische Weine (Baumert) 826.

Bier.

Einfl. von Phosphaten auf die Gärung (Salomon und Matthew) 110. Schwedisches Bier (Groinigg) 447. Bierunters. (Herz) 605. Pasteurisieren des Bieres 634. Condensed Beer (Sendtner) 748. Gewinn. von diastasereichem Malz (Rotten) 751. Darst. von reinem Methylalkohol (Pieper und Rotten) 927.

Andere.

Darst. von Holzgeist in Schottland (Fawsitt) 63. Milchwein, Kefir (Kogelmann) 192. Altmachen von Likör (Bersch) 208. Tresteressig (Bersch) 381. Darst. des Galazyms (Dujardin-Beaumetz) 942.

Organische Präparate.

Darst von Chloroform aus essigsauren Salzen 186. Darst. von Saccharin (Fahlberg) 20.

Nahrungsmittel.

Fleischpeptone des Handels (F. König) 27. Nährwert von den Fleischpeptonen (Genth und Pfeiffer) 220. Kontrolle des Handels mit Butter (Alex. Müller) 332. Darst. von Pepton (Merck) 701. Lupinenbrot (Soltsien) 910. Milchbutter (Sell) 958. Einfl. des Pasteurisierens auf die Milch (J. van Geuns) 30. Eiserner Bestand der Truppen im Felde (Ganser) 60. Unters. von Pfeffer (Bissinger und Henking) 221. Entbitterung der Lupinen (Soltsien) 349. Flecken auf Käse (Herz) 398. Blaues Brot (Lehmann) 750.

Färberei.

Beizmittel und Färben.

Holzbeizen (Andés) 347. — (Berger) 927. Chrysamin als Beize (Galland) 928.

Teerfarbstoffe.

Bleichflüssigkeiten (Lunge und Landolt) 55. Bleichen der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd (Löbner) 111. Anw. des Wasserstoffsuperoxyds (Lindner) 158. Chlorozon (Lunge und Landolt) 174. Elektrisches Bleichverfahren (Hermite) 624. Bleichen mit Chlorkalk (Wächter) 928. Bleichen (Lunge) 223. Fixation von Farben auf

Wolle (Rzehak) 605. Darst. der Farbstoffe durch Elektrolyse (Goppelsröder) 826.
Bildung von Anilinschwarz (Zürcher) 31. Darst. von Dimethylparaphenylendiamin (Möhlau) 223. Manganbister (Binder) 332. Darst. von violetten und blauen Farbstoffen (Bousson) 447. Eurhodine (Witt) 556. Geschichte der Anilinfarben (Karl Weber) 650. Darst. gelber Farbstoffe (Badische Anilin- und Sodafabrik) 704. Darst. von grünem Farbstoff (Petri) 942. Türkischrotfärberei (Lukianoff) 942. Darst. von Aldehyden (Farbwerke) 944.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Gelber Farbstoff aus Pappelholz 159. Darst. von substituierten Benzaldehyden (H. Müller) 175. Chinolinderivate (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning) 406.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. schwarzer Ölfarbe 640.

Photographie.

Photochemigraphisches Verfahren (Claussnitzer) 60. Photogr. Schmelzfarbenbilder (White) 607. Neueste Fortschritte in der Photographie (H. Vogel) 782.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Steinkohlenstaub, Gefährlichkeit (Hilt) 414. Englische Steinkohlen und Koks (Hudson) 588. Natürliches Gas 683. Bindung des Schwefels in Steinkohlen und Koks (Muck) 827.

Petroleum.

Petroleumindustrie der Ver. St. von Nordamerika 335. Petroleum von Tegernsee (von Gümbel) 396. Leuchtkraft von Erdöl (Zaloziecki) 557. Erdöle, Eigensch. (Engler u. Levin) 750. Verwend. brennbarer Erdgase in Nordamerika 876.

Kohlenprodukte.

Vergoldung von Elfenbein und Glas 636.

Gasfabrikation.

Wassergasofen (Farbaky und Solez) 286. Reinigung von Leuchtgas durch Kalk (Veley) 350. Versuche mit Gaskohlen, über den Verlauf des Destillationsprozesses (Bunte) 396.

Heizung.

Explosionen in Rusöfen (Engler) 61. Wärmewert des Leuchtgases (A. Witz) 175. Petroleumfeuerung in Rufsland 383. Wassergas (Schiele) 703.

Beleuchtung.

Auers Gasglühlicht (Auer) 462. Lucigenbeleuchtung 622.

Zünd- und Sprengstoffe.

Buntfeuermasse (Schmidt, K.) 176. Hellhoffit u. Carbonit (Margraf) 414. Neuere Sprengstoffe (Hilt) 621.

Fette.

Lanolin (Liebreich) 47. 411. (Vulpius) 527. Seifen aus Wollfett 287. Bleichen von Knochenfett (Krätzer) 464. Oxydation der Öle (Livache) 542.
Chemie der Seifenfabrikation (Wright und Thompson) 399. Medizinische Seifen (Unna) 462. Seife zum Waschen der Wolle (Mac Laren) 634.
Paraffinium liquidum et solidum (Tittelbach) 252. Darst. von Vaseline (Herzog) 351. Bakusin (A. Müller) 815. Mineralisches festes Schmiermaterial 879.

Faserstoffe.

Sulfitzellstoffpapier (Hartig) 159. Wasserdichtmachen von Papier (Blackburn und Mitchele) 256. Pergamentpapier (Koletzki) 623. Chemische Prozesse bei der Sulfitcellulose (Frank) 827. Leimen von Papier (Leonhardt) 848.

Harze, ätherische Öle etc.

RussischeTerpentine (Kingzett) 464. Eigensch. des Kautschuks (Thomson) 543. Löslichkeit von Kautschuk im Äther (Beiersdorf) 656.

Leder und Gerberei.

Gerben von Häuten mit Thonerdesulfat (Billwiller) 783. Gerbverfahren mittels alkoholischem Steinkohlenextrakt (Reinsch) 942.

Verschiedenes.

Verfälschung von Käse (Fickert) 959. Reinigung von Wasserleitungsröhren 191. Algin (Stanfort) 896. Knodalin (Barenthin) 896. Feuersichere Substanz ähnlich Celluloid 927.

Statistisches.

Erschöpfbarkeit der Steinkohlen in England (Lupton) 74.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Januar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REES LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Pflanzenphysiologiche Gesetze

von

F. Tschaplowitz — Proskau.

Als Resümee einiger an verschiedenen Orten veröffentlichten, sowie einer demnächst in WOLLNY's „Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik" erscheinenden Arbeiten über das Wachstum der Pflanzen im allgemeinen möchte Verf. an dieser Stelle einige Resultate derselben (neben schon bekannteren) zusammenfassen.

Vorausgeschickt sei, dafs als Wachstum mit Recht auch ferner nur die Erscheinung bezeichnet werden sollte, bei welcher das äufsere Volum, der Umfang einer Pflanze oder eines Pflanzenteiles zunimmt, gleichgiltig, ob damit eine Veränderung der Gestalt oder des Gewichtes verknüpft ist. Es ist dies der gewöhnliche Sprachgebrauch, und nichts nötigt, von dieser Ausdrucksweise abzugehen. Die einzige Einschränkung, welche, um Mifsverständnissen zu begegnen, noch hinzugefügt werden sollte, dürfte darin bestehen müssen, dafs nur der Pflanze nützliche Volumenzunahme als Wachstum betrachtet wird. Wachstumserscheinungen können alsdann mit Gewichtszunahme oder mit Gewichtsverlust verknüpft sein oder bei gleichbleibendem Gewichte stattfinden. In den meisten Fällen findet Wachstum unter Vermehrung des Gewichts (der Trockensubstanz) statt (das Wachstum der vegetativen Organe, der Blätter, Früchte, Stengel, Wurzeln etc.) wobei oft oder wesentlich eine Gestaltveränderung nicht eintritt. Gewichtszunahme findet nicht statt bei den „Streckungen", wenigstens wird dies angenommen. Gewichtsverlust findet statt beim Wachsen (und Ausgestalten) der jungen Keimpflanze, der jungen, noch an ihrem Mutterorgane sitzenden Knollen- und Zwiebelpflanzen. Dagegen nehmen z. B. reifende Samen und Früchte häufig noch lange an Gewicht zu, wenn sie längst schon ihre volle Gröfse erreicht haben; es nennt dies jedoch niemand Wachstum, ebensowenig wie das Aufbrechen der Knospen, das Entfalten der Blüten etc., eben weil hier keine sichtbare Vergröfserung stattgefunden hat. Auch SACHS' Definition (Vorlesungen p. 500): „Wachstum ist mit Gestaltsveränderung verknüpfte Volumenzunahme", legt auf letztere den Hauptwert. Im Bezug auf die Gestaltsveränderung kann man sich dieser Definition jedoch nur dann anschliefsen, wenn man in der einfachen Vergröfserung wachsender Organe — Blätter, Früchte, Knollen, überhaupt vegetativer Glieder — eine Gestaltsveränderung sehen will.

Dieselbe ist meistens recht unbedeutend (mindestens unwesentlich). Logischerweise freilich dürfte eine Volumzunahme ohne Gestaltsveränderung kaum denkbar sein, indem ja jedes sich neu einschiebende Molekül (Substanz, Wasser) die Gestalt an der Stelle, wo es eintritt, also auch im Ganzen, verändert, da nun aber alle die genannten Wachstumserscheinungen, sowie schliefslich auch die Streckungen, das Aufbrechen der Knospen, das Entfalten der Blüten und ähnliche Ausgestaltungen doch ursprünglich von der im Pflanzenkörper enthaltenen Substanzmenge abhängen, so kann im allgemeinen und für viele Zwecke die reine Gewichtszunahme (der Trockensubstanz) als Wertmesser des Pflanzenwachstums angesehen werden, ja es macht sich dies sogar notwendig, da das Volum der Pflanzen im allgemeinen schwierig zu ermitteln sein dürfte.

Rücksichtlich der Gewichtszunahme wachsender Pflanzen lassen sich nun etwa folgende Sätze aufstellen:

1. Wachstumsfaktoren sind diejenigen Kräfte und Stoffe, welche auf die wachsende Pflanze von aufsen und von innen zeitweilig, periodisch oder anhaltend einzuwirken vermögen, als Licht, Wärme, chemische Kraft (Elektrizität, Magnetismus) Fallkraft, Molekularkraft, Bodennährstoffe, Wasser, Kohlensäure (der Luft), atmosphärische Dunstsättigung, Luftbewegung und -druck, Inhaltskörper (und deren Eigenschaften, z. B. Kohäsion, Schwere u. dergl.) des Samens und der Pflanze, Bodenkonstitution und andere.

2. Die Faktoren sind alle von gleichem Werte, d. h. keiner darf fehlen, und keiner kann einen anderen fehlenden ersetzen.

3. Das Wachstum hängt innerhalb gewisser Grenzen von einer bestimmten Höhe, resp. Menge und Wirkungsdauer der Faktoren ab.

[Wenn z. B. eine und dieselbe Pflanze in einer nördlicheren Gegend in kürzerer Zeit zur vollen Entwicklung und Samenreife gelangt, als in südlicheren (z. B. Getreide im Norden und Süden Rufslands, in Schweden und in Deutschland), so ist zunächst auch das Produkt — Trockensubstanz, Ausgestaltung — ein minderwertiges, entsprechend der geringeren Intensität und Menge der Faktoren Wärme, geringerwertiges Saatgut etc., während der Überschufs reichlicher vorhandener — Licht, Wasser — nicht zur Geltung kommen kann (vgl. 4). Ferner rührt jedoch die längere Vegetationsdauer im Süden wesentlich davon her, dafs dort im Sommer allzulange Zeit anhaltend ein Faktor, der atmosphärische Wasserdampf in hohem Grade im Minimum steht (vgl. 6), während in dem nördlicheren Klima in weniger unterbrochener Folge die einander mehr entsprechenden Intensitäten und Mengen der Faktoren geboten werden. Keineswegs darf man aber schliefsen, „dafs die längere Lichtdauer des Nordens den Mangel an Wärme zu ersetzen vermag."]

4. Die Wachstumsfaktoren müssen in ihrer Intensität, resp. Menge und Wirkungsdauer in einem bestimmten Zahlenverhältnisse zu einander stehen. Die Zu- oder Abnahme des einen verlangt gleichsinnige Änderungen aller übrigen.

5. Dieses normale Verhältnis ist für verschiedene Pflanzenarten und für die verschiedenen Phasen einer und derselben Art ein verschiedenes.

6. Findet ein normales Verhältnis nicht statt, so hängt der Fortgang des Wachstums von dem im mindesten Mafse (in mindester Höhe, geringster Menge oder geringster Dauer) gebotenen Faktor ab (Minimumgesetz).

7. Die Pflanze zeigt jedoch in ihrem Verhalten, wie alles Organische gegenüber dem ihr Gebotenen eine gewisse Biegsamkeit — Anpassung an die Verhältnisse, derart, dafs sie sich oft auch unter nicht vollkommen günstigsten Verhältnissen entwickelt (weil noch drittens jeder Faktor innerhalb gewisser Grenzen schwanken darf), ohne gerade ein dem Minus eines Faktors genau entsprechend verkleinertes Abbild der unter optimalen Verhältnissen erwachsenen Pflanze zu

sein. Es prägen sich ihr aber alsdann, je nach der speziellen Ursache, verschiedene Eigentümlichkeiten in der Ausbildung ihrer Organe auf (Varietätenbildung).

8. Wenn man in kurzen Perioden die Gewichtsvermehrung einer normal wachsenden Pflanze (d. h. einer Pflanze, welcher sämtliche Faktoren in ihren Mengen und Intensitäten, so wie sie der Pflanze in ihren verschiedenen Phasen entsprechen, genau abgemessen, geboten werden) bestimmt, die jeweilig erhaltenen Trockensubstanzgewichte auf ein Koordinatensystem als Funktionen der Zeit aufträgt und durch eine Linie verbindet, so erhält man eine Kurve von im ganzen S förmiger Gestalt, welche man als die Wachstumskurve der betreffenden Art ansehen kann. Nach den Versuchen des Vfs. fand sich, dafs die Wachstumskurve der Erbse — und es läfst sich annehmen, wohl die vieler anderer Pflanzen auch — zunächst in ihrer „grofsen Periode" zwei Abbiegungen aufweist. Die erstere derselben ist eine Depression zur Zeit der Blütenentwicklung, die spätere eine Elevation, welche mit dem Fruchtansatz eintritt.

Die Wachstumserscheinung zerfällt ja in viele Einzelprozesse, aber um dieselben physiologisch zu verstehen, müssen sie erst physikalisch vollkommen klar gelegt werden, d. h. es müssen der Aufwand an Kräften auf der einen Seite und die Ausgabe derselben zur Zeit des Lebens, oder nach demselben auf der anderen Seite einander nachgewiesenermafsen decken. Ferner müssen diese Prozesse chemisch verständlich sein, d. h. sie müssen in allen ihren Einzelheiten erkannt sein, wozu die chemische quantitative Analyse das einzige Mittel ist. Schliefst man sich aber endlich auch noch der Ansicht Sachs' an, dafs auch bei der Gestaltung, der Form der gesamten pflanzlichen Materie die chemischen Bestandteile der Organe mafsgebend sind (Arbeiten II. 452), so mufs auch aus diesem Grunde eine fortgesetzte umfassende chemische Statistik aller Bestandteile des Organismus angestrebt werden.

Proskau, im Dezember 1885.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Mills, *Über trockne Destillation.* Die Destillation von Calciumhydrat, Calciumcarbonat, Kaliumacetat o. dgl. liefert immer gleiche und bestimmte Ergebnisse. Wie Vf. ausführt, zeigt auch die trockne Destillation von Kohle, bituminösen Schiefern, Wolle u. dgl. ähnliche, immer wiederkehrende Regelmäfsigkeiten und ist nicht von so unbestimmter Natur, wie gewöhnlich angenommen wird.

Es steht wohl sicher, dafs Kohle aus Holzsubstanz oder unreiner Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$, unter Einflufs von Hitze, Druck und Zeit entstanden ist. Aus Violett's Ergebnissen über Destillation von Holz geht hervor, dafs die Hitze hauptsächlich Wasser abspaltend wirkt, und es entspricht $nC_6H_8O_4$ einer Temperatur von etwa 185° und $nC_6H_6O_3$ von 220°; bei etwa 430° ist der Destillationsrückstand nC_6H_2O. Der Endzustand wäre jedenfalls nC_6 oder $2nC_3$. Es kann dies aber nicht durch gewöhnliche Versuchsbedingungen erreicht werden.

Auch aus Versuchen von Foster (Proceeding of the Institute of Civil Engineers. April 1884) geht hervor, dafs wahrscheinlich den organischen Substanzen, welche verschiedene Arten Kohle zusammensetzen, eine fundamentale Einheit C_3 zu grunde liegt, und dafs bei der Destillation wahrscheinlich ein einfaches Verhältnis des im Teere, im Gase und im freien Zustande abgeschiedenen Kohlenstoffes besteht. Wenn die organischen Substanzen nach nC_3 zusammengesetzt sind, also C_3 als Einheit besitzen, so kann die Verteilung des Kohlenstoffes in Teer, Gas und rückständiger Kohle nur nach dieser Einheit oder Vielfachen derselben geschehen. Vf. zeigt durch eigene zahlreiche Versuche,

dafs auch Destillation von Cellulose, Cannose und Wolle immer mit ziemlicher Regelmäfsigkeit nach dieser C_3-Einheit oder Vielfachen derselben vor sich geht. Eine Ausnahme hiervon fand sich nur bei der Destillation von *Jute*, wahrscheinlich weil letztere ziemlich viele aromatische Bestandteile enthält.

Vf. verfolgte die trockne Destillation von Harz, indem er die von einer 4000 l haltenden Blase kommenden Destillate auf das spez. Gewicht und mit Brom untersuchte. Es zeigte sich, dafs mit der Zunahme des spez. Gewichtes während des Verlaufes der Destillation die Bromabsorption ziemlich regelmäfsig abnimmt. Für die zwischen 0,9068 und 1,0308 liegenden Destillate entspricht 1 p. c. Brom dem spez. Gewichte 0,000 585. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885. 325; Pol. Journ. **258.** 240. 1885.)

Edward W. Morley, *Der Gehalt von Feuchtigkeit, welche Schwefelsäure in einem Gase zurückläfst.* Vf. wandte zur Bestimmung des in den Gasen verbliebenen Wassers folgende Methode an. Ein Liebig'scher Kugelapparat war mit einer sechsten Kugel durch eine Capillarröhre von sehr kleinem Durchmesser verbunden. In dieser sechsten Kugel befand sich Schwefelsäure in einer Verdünnung, dafs die durchpassierende Luft daraus eine geringe Menge Wasser aufnehmen konnte. Die Kapillarröhre war derart, dafs bei Erzeugung eines Vakuums im Liebig'schen Apparate nur 1—2 ccm Luft in einer Minute hindurchstreichen konnte. In die Kugel des Liebig'schen Apparates war Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8381 bei 18° eingeführt worden. Während des Gebrauches wurde in den fünf Kugeln, welche die konzentrierte Säure enthielten, ein partielles Vakuum erzeugt, während die verdünnte Schwefelsäure in Berührung mit Luft von gewöhnlichem Druck sich befand. Die Luft, welche vorher getrocknet worden war, passierte die verdünnte Schwefelsäure langsam, trat in die konzentrierte Säure ein und blieb einige Zeit mit dieser in Berührung. Auf diese Weise mufste die Luft aus der verdünnten Schwefelsäure Feuchtigkeit aufnehmen, welche sie wieder im Kugelapparate abgeben mufste.

Da man unter dem Begriffe „des Trocknens" der Luft nichts anderes zu verstehen hat, als die Dampfspannung des in ihr enthaltenen Wasserdampfes auf eine bestimmte Gröfse zu reduzieren, nach Regnault ferner in einem Liter durch Schwefelsäure getrockneter Luft Wasser von bestimmter Spannung enthält, und wenn aufserdem die Menge der in die angeschmolzene Kugel eingetretenen Luft, ihre Ausdehnung im Kaliapparate ermittelt wird, so läfst sich hieraus und aus dem Gewichtsverluste des Kugelapparates durch Abgabe von Schwefelsäure die Menge des im getrockneten Gase verbliebenen Wasserdampfes ermitteln. Die Menge des an die Luft abgegebenen Schwefelsäureanhydrids wurden in folgender Weise bestimmt.

Mathesius (**84.** 729) giebt an, dafs Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 an durchpassierende Luft erhebliche Mengen von Schwefelsäure abgebe. Vf. bestimmte die letzteren; indem er selbst gereinigte Säuren vom spez. Gewicht 1,8344 und 1,8394 bei 22, resp. 16,8° C. anwandte. In zwei Versuchen liefs derselbe das eine Mal 6800 l, das andere Mal 7900 l Luft zunächst durch eine Waschflasche, dann durch eine Winkler'sche Absorptionsröhre, und schliefslich durch ein 2 m langes, mit einem Pfropfen von Glaswolle versehenes Glasrohr in einen Absorptionsapparat, in welchem sich reines Wasser befand, eintreten. Im ersteren Falle (also bei 6800 l Luft) waren im Wasser des letzten Absorptionsapparates 3,1 mg Schwefelsäure, im anderen Falle 2,5 mg Schwefelsäure gefunden worden. Ein Liter Luft hat mithin 0,0004, resp. 0,0003 mg Schwefelsäureanhydrid aufgenommen. Aus den zuerst angeführten Versuchen des Vfs. ergab sich unter Zugrundelegung dieser Gröfse, dafs die Menge Feuchtigkeit, welche konzentrierte Schwefelsäure in der Luft zurückläfst, ca. 0,002—0,0022 mg pro Liter beträgt. (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 140—46. 25. Mai [August]. 1885. Cleveland, Ohio.)

3. Anorganische Chemie.

R. Engel, *Über das Schlösing'sche Gesetz der Löslichkeit des Calciumcarbonates durch Kohlensäure.* Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser wurde durch Schlösing bestimmt, welcher in bezug hierauf ein Gesetz für niedrigere Drucke aufgestellt hat. Es ist nicht bekannt, ob dieses Gesetz auch für höhere Drucke gilt. Der Vf. hat in einer früheren Mitteilung gezeigt, dafs das Magnesiumcarbonat sich entsprechend dem Schlösing'schen Gesetz bis zu 6 Atm. löst. Weiter wurde der Versuch nicht fortgesetzt. Nach der Schlösing'schen Arbeit hat Caro (Arch. Pharm. [3.] **4.** 145) folgende Resultate mitgeteilt. Das Wasser löst höchstens 3 g Calciumcarbonat im Liter. Dieses Maximum wird bei 5° und gewöhnlichem Druck erreicht; ferner bei 10° und 4 Atm., und bei 20° und 7 Atm. Diese mit den Schlösing'schen Angaben widersprechenden Daten haben den Vf. veranlafst, den Gegenstand von neuem zu untersuchen. Das Verfahren war dasselbe, wie bei dem Magnesiumcarbonat. Die

Geschwindigkeit der Lösung des Calciumcarbonates würde von Stunde zu Stunde auf alkalimetrischem Wege bestimmt, indem man Proben aus der Versuchslösung entnahm. Sobald der Titer während 2—3 Stunden unverändert blieb, wurden 100 ccm der Flüssigkeit abfiltriert und darin der Kalk bestimmt. Auf diese Weise stellte der Vf. fest, dafs in seinem Apparat ungefähr 12 Stunden nötig waren, um bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur die Grenze der Löslichkeit zu erreichen. Viel später wurde diese Grenze erreicht, wenn man nur wenig Calciumcarbonat im Wasser suspendierte. Es war zu erwarten, dafs es grofse Schwierigkeiten machen würde, die Flüssigkeit zu filtrieren und zu messen, ohne dafs die Menge des gelösten Carbonats sich durch eine teilweise Fällung verminderte.

In der That hat Schlösing gezeigt, dafs durch die geringste Erniedrigung der Spannung der Kohlensäure eine Fällung bewirkt wird. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn man in reiner Kohlensäure arbeitet. Sobald die Grenze der Löslichkeit bei einem gegebenen Druck erreicht ist, so nimmt der Titer der Lösung nur sehr langsam ab, wenn man den Druck erniedrigt. Die Ursache hiervon kann vielleicht in dem von Berzelius schon angegebenen Faktum liegen, dafs nicht lufthaltiges und mit Kohlensäure beladenes Wasser dieses Gas an der Luft nur mit aufserordentlicher Langsamkeit abgiebt, während lufthaltiges Wasser seine Kohlensäure schnell verliert. Nun hat Schlösing mit einem Gemenge von Luft und Kohlensäure gearbeitet, während bei des Vfs. Versuchen reine Kohlensäure, oder wenigstens solche angewendet wurde, welche nicht mehr Luft enthielt, als im Marmor enthalten war. Diese geringe Menge wurde vernachlässigt.

Überdies bediente sich der Vf. eines Metallmanometers, da er für solche hohe Drucke über kein Manometer mit freier Luft verfügte. Die Fehlerquellen, welche durch diese beiden Umstände veranlafst werden, scheinen überdies kleiner zu sein, als die anderen, die aus der Gesamtheit der Experimente hervorgehen. Die Variationen der Löslichkeit sind bei höheren Drucken bei 1 Atm. hinreichend klein gegenüber den Differenzen von 0,02 und 0,03 m Quecksilber, welche den Angaben der Metallmanometer, die bis 6 Atm. gehen, anhaften.

Der Vf. giebt in der folgenden Zusammenstellung die für verschiedene Drucke gefundenen Löslichkeiten und vergleicht sie mit denjenigen Mengen, welche sich lösen müfsten, wenn das Schlösing'sche Gesetz noch für höhere Drucke gültig wäre.

	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet	Differenz
1 Atm. Druck	1079	1085	+6
2 „ „	1403	1411	+8
4 „ „	1820	1834	+14
6 „ „	2109	2139	+30.

Aus diesen Resultaten läfst sich folgendes schliefsen:

1. Die Angaben von Caro sind ungenau.

2. Die Löslichkeit des Calciumcarbonats gilt mit hinreichender Genauigkeit auch für höhere Drucke als eine Atmosphäre. Indessen sind die Differenzen stets positiv und wachsen mit dem Druck, obgleich die Menge der Kohlensäure, welche sich bei höheren Drucken löst, rascher zunimmt, als im Verhältnis zum Druck.

Die angenäherte Formel, welche Vf. früher vorgeschlagen hat, um die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats auszudrücken, $y = \frac{1}{k}\sqrt[3]{x}$, giebt auch für das Calciumcarbonat angenähert richtige Werte.

Der Vf. hat ferner gefunden, dafs die Schlösing'sche Formel auch für das Bariumcarbonat bei hohen Drucken gilt. (C. r. **101.** 949—51. [9.*] Nov. 1885.)

P. Didier, *Über Cerchlorid und Cersilicat.* (C. r. **101.** 882—84. [2.*] Nov. 1885.)

Eug. Demarçay, *Über eine Farbenreaktion des Rhodiums.* Eine neutrale oder schwach saure Lösung von Ammoniumchlororhodat giebt mit einem kleinen Überschufs von Natriumhypochlorit einen gelblichen Niederschlag, sobald sie hinreichend konzentriert war. Setzt man dann zu der Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von Essigsäure (1 : 5) und schüttelt nach dem Zusatz jedes Tropfens um, so löst sich der Niederschlag, und die Flüssigkeit nimmt eine intensive Orangefärbung an, entfärbt sich dann rasch, giebt einen grauen Niederschlag und zuletzt eine sehr intensive himmelblaue Färbung. Diese hält sich mehrere Stunden lang und verschwindet dann allmählich. In der entfärbten Flüssigkeit kann man die Farbe wieder hervorrufen, indem man das Verfahren nochmals wiederholt. Ein beträchtlicher Säurezusatz beschleunigt diese Zersetzung. Statt Essigsäure

kann man auch Salpetersäure oder sehr verdünnte Schwefelsäure nehmen, aber der geringste Säureüberschufs ist dann schädlich. Mit einer alten, zum grofsen Teil zersetzten Hypochloritlösung tritt die Blaufärbung nur langsam ein; es ist vorzuziehen, nur eine frisch bereitete und konzentrierte Lösung anzuwenden. Überschüssiges Hypochlorit ist übrigens nur insofern schädlich, als es die Flüssigkeit verdünnt. Durch Wärme wird das Verschwinden der blauen Farbe beschleunigt. Man mufs also in der Kälte arbeiten und vor dem Ansäuern abkühlen, wenn die Flüssigkeit sich vor dem Zusatz des Hypochlorits erwärmt haben sollte. Wenn die Rhodiumlösung beträchtlich sauer ist, so mufs man sie durch Kali oder Natron neutralisieren und dann, wie oben angegeben, verfahren.

Es ist gleichgültig, ob die Rhodanlösung gelb oder rot ist. Übrigens scheint der Übergang der einen Farbe in die andere nur von der Bildung oder Zerstörung des Chlororhodats oder von unbekannten Oxychloriden herzurühren.

Die Chlorüre der übrigen Metalle, aus der Familie der Platinmetalle, geben diese Reaktion nicht. Hiernach kann man noch geringe Mengen Rhodium in einem derartigen Gemenge erkennen. (C. r. **101.** 951—52. [9.*] Nov. 1885.)

A. Ditte, *Verbindungen des Silbernitrats mit den alkalischen Nitraten.* Der Vf. hat folgende Doppelsalze dargestellt und analysiert: Kaliumsilbernitrat, $AgONO_5$, $KONO_5$; Rubidicasilbernitrat, $AgONO_5$, $RbONO_5$; Ammoniumsilbernitrat, $AgONO_5$, NH_4ONO_5; Natriumsilbernitrat; Lithiumsilbernitrat. (C. r. **101.** 878—81. [2.*] Nov. 1885.)

Edgar F. Smith und **W. S. Hoskinson,** *Elektrolyse von Molybdänlösungen.* Die Elektrolyse neutraler oder mit Schwefelsäure sehr schwach angesäuerter Molybdänsäurelösungen geht vollständig und auch schneller von statten, wie diejenige alkalischer Lösungen (**80.** 291). Der dabei erhaltene Niederschlag hatte stets die Zusammensetzung $Mo_2O_8.3H_2O$. (Amer. Journ. **7.** 90—92. Wittenberg College. 7. April [Juli] 1885.)

4. Organische Chemie.

Bernhard Kühn, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Cyansäureäther.* Carbanil wirkt auf Benzamid in der Kälte nicht ein, in der Wärme lagern sich die beiden Körper aneinander, wobei der *symmetrische Phenylbenzoylharnstoff*, $CONH.C_6H_5.NH.C_7H_5O$, entsteht, welcher in seidenglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 199° krystallisiert. Über den Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt der Harnstoff den Geruch nach Phenylcyanat (ein Verhalten, das an allen von Carbanil gelieferten Additionsprodukten beobachtet wurde) und zerfällt dabei offenbar in seine beiden Komponenten. — *Symmetrischer Phenylpropionylharnstoff*, $CO.NH.C_6H_5.NH.C_3H_5O$, entsteht auf ähnliche Weise wie vorstehend beschriebener Körper und schmilzt bei 137°. — Symmetrischer *Acetylphenylharnstoff*, $CO.NHC_6H_5.NH.C_2H_3O$, schmilzt bei 183° (Mac Creath, 75, 708). — Bei Einwirkung von Formamid auf Carbanil hatte sich einmal das Formamid unter Wasserabspaltung zersetzt, wobei Diphenylharnstoff entstanden war, das andere Mal war eine Zersetzung des Carbanils unter Bildung von Phenylcarbylamin eingetreten; ($CHONH_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NC + CO_2 + NH_3$).

Gemischte Säureamide (Acetanilid ausgenommen) bilden keine Additionsprodukte mit Carbanil; sie wirken aber in anderer mannigfaltiger Weise darauf ein. Werden äquivalente Mengen Acetanilid und Phenylcyanat bis zum Siedepunkte erhitzt, so entsteht zum geringen Teil nur der *Diphenylacetylharnstoff*, $CO.NH.C_6H_5.NC_6H_5.C_2H_3O$, (Schmelzp. 115°, vgl. Mac Creath, l. c.). Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man im geschlossenen Rohre operirt. Es entsteht neben dem Carbanilid ein nur in Nitrobenzol sich lösender Körper, welcher, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 290° sich zu bräunen beginnt und bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Die Analysen ergaben nahezu auf die Formel $C_{22}H_{19}N_3O_3$ stimmende Zahlen, so dafs sich vermutlich ein Triphenylacetylbiuret:

$$\begin{array}{l} CO<^{NHC_6H_5}_{N.C_6H_5} \\ CO<_{NC_6H_5C_2H_3O} \end{array}$$

gebildet hatte.

Das dem Diphenylacetylharnstoff analoge Additionsprodukt konnte aus Benzanilid und Carbanilid nicht erhalten werden. Eine Reaktion tritt erst im geschlossenen Rohre ein, dieselbe liefert jedoch nur Spaltungsprodukte. Aus dem auf 180—200° erhitzten Gemenge wurde das symmetrische Benzenyldiphenylamidin (Schmelzp.: 144°) isoliert; bei der Reaktion entstand Kohlensäure. Ein Versuch, aus Benznaphtalid das analoge Benzenylphenylnaphtylamidin darzustellen, blieb erfolglos. Ebenso bestätigte sich die Erwartung nicht, aus Formanilid ein Methenyldiphenylamidin in analoger Weise zu gewinnen. Beim Erhitzen von Formanilid mit Carbanil entstand vornehmlich Carbanilid.

Wird Benzamid mit Carbanil im geschlossenen Rohre einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so entsteht das Benzanilid (Schmelzp.: 161°). Die Reaktion nimmt denselben Verlauf, wenn man den Phenylbenzoylharnstoff für sich unter gegebenen Bedingungen erhitzt.

Die *Phenyluramidobenzoesäure*, $CO\langle^{NH.C_6H_5}_{NHC_6H_4COOH}$, entsteht additionell aus Amidobenzoesäure und Carbanil beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°. Sie stellt konzentrisch gruppierte Prismen vor, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen; es gelang dem Verfasser nicht, ihr inneres Anhydrid (vgl. Traube, 82, 708) zu erhalten. Es scheinen (vgl. Aschan, Ber. Chem. Ges. 17, 420) die aromatischen Uramidosäuren im Gegensatz zu den aliphatischen keine inneren Anhydride zu bilden. Beim Erhitzen von α-Amidopropionsäure (α-Alanin) mit Carbanil im Einschlufsrohre auf 100° wurde Diphenylharnstoff neben einem anderen, nicht zur Krystallisation zu bringenden Körper gewonnen. Letzterer kann aber als *Phenylmethylhydantoin* angesehen werden, da derselbe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht in die entsprechende Phenylmethylhydantoinsäure verwandelt werden konnte. Diese Säure von der Zusammensetzung: $CO\langle^{NH.C_6H_5}_{NH-CH\langle^{CH_3}_{COOH}}$ schmilzt bei 170°. Verf. hat die Säure und ihr Silbersalz analysiert. Es steht wohl aufser Frage, dafs die Säure durch Wasserentziehung das entsprechende Hydantoin liefert, was durch die Beobachtung bestätigt wurde, da Phenylmethylhydantoinsäure, bis zur Temperatur ihres Schmelzpunktes erhitzt, thatsächlich Wasser abscheidet. Ein Versuch, aus der Amidoessigsäure in ähnlicher Weise die Phenylhydantoinsäure zu gewinnen, hatte keinen Erfolg.

Glycocoll und Carbanil wirken bei 100° nur äufserst langsam auf einander ein, dagegen resultiert eine krystallinische Masse beim Erhitzen unter Druck auf 120—130°, welche, in Alkohol gelöst, ausschliefslich Krystalle von Carbanilid liefert. Der Gang der Reaktion verläuft also bis hierher parallel dem beim Alanin beobachteten. In der Mutterlauge befindet sich, so darf man annehmen, das Phenylhydantoin. Wider Erwarten liefs sich aber an demselben weder durch alkoholisches Kali, noch durch Barytwasser eine Wasseranlagerung bewirken, obwohl die Versuche des Öfteren und unter Abänderung der Bedingungen wiederholt wurden. Das von Schwebel (**78**, 70) aus Harnstoff und Phenylglycin erhaltene Phenylhydantoin ist isomer mit dem aus Carbanil und Glycocoll resultierenden, welch' letzterem die Formel $CO\langle^{NC_6H_5CO}_{NHCH_2}$ zukommt. Ersteres hat die Konstitution $CO\langle^{NHCO}_{NC_6H_5CH_2}$ und konnte ebenfalls nicht in die Hydantoinsäure übergeführt werden.

Eine ätherische Lösung von 2 g Toluilendiamin (Schmelzp. 99°; $CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) langsam mit 4,5 g Carbanil versetzt, liefs einen weifsen Körper fallen, welcher sich nicht umkrystallisieren liefs, bei 290° sich zu bräunen anfing und oberhalb 300° unter Entwickelung des stechenden Carbanilgeruches schmolz. Den Analysen zufolge läfst sich der Körper durch Anlagerung von 2 Mol. Carbanil an 1 Mol. Toluilendiamin entstanden denken und ist als *Diphenyltoluilendiharnstoff*:

$$CO\langle^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_3(CH_3)-NH.CO.NHC_6H_5}$$

aufzufassen. — *Diphenylphenylendiharnstoff* $CO\langle^{NH\,C_6H_5}_{NH.C_6H_4-NH.CO.NHC_6H_5}$, entsteht auf analoge Weise aus Carbanil und Phenylendiamin; derselbe erweist sich in seinen Eigenschaften als ein dem vorigen Diharnstoff sehr ähnlicher Körper. Sein Schmelzpunkt liegt ebenfalls jenseits 300°. — Das Benzidin vereinigt sich mit dem Phenylcyanat zu *Diphenyldiphenylendiharnstoff*, $CO\langle^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_4-C_6H_4NH.CO.C_6H_5NH.}$, dessen Schmelzpunkt gleichfalls über 300° liegt. Auch dieser Diharnstoff giebt beim Kochen mit Anilin, wie die beiden ersteren, Carbanilid.

Phenylhydrazin verbindet sich mit Carbanil zu *Diphenylsemicarbazid*:

$$CO\langle^{NH.C_6H_5}_{NH-NH.C_6H_5},$$

welches bei 170° schmilzt und in der Hitze in seine Komponenten zerfällt. — Auf Naphtylhydrazine wirkt Carbanil mit derselben Heftigkeit, wie auf Phenylhydrazin, ein. Analysen der dabei entstehenden Verbindungen konnten wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung der resultierenden Verbindungen nicht ausgeführt werden.

Die Amide zweibasischer Säuren scheinen mit Carbanil keine Additionsprodukte zu bilden; wenigstens haben die in dieser Richtung mit Oxamid und Malonamid angestellten Experimente keine befriedigenden Resultate geliefert. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der leichten Zersetzbarkeit der zweibasischen Säureamide zu suchen. (Inaug. Dissertat. 14. Aug. 1885. Berlin, I. Chem. Laboratorium der Universität.)

Willibald Gebhardt, *Über substituierte Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure, Ein Beitrag zur Kenntnis der sekundären Amine. Methyldiphenylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N.CH_3.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, wird aus molekularen Mengen von Methylamin und Phenylsenföl erhalten, und zwar in großen, glasglänzenden, rhombischen Prismen oder harten, zugespitzten und konzentrisch gruppierten Säulen vom Schmelzpunkt 87°. Der Thioharnstoff scheidet sich auch aus stark mit Alkohol verdünnten Lösungen der beiden Komponenten in prächtigen Krystallen aus. Als ein so erhaltenes Produkt zur vollständigen Entfernung eventuell anhaftenden Senföles Wasserdämpfen ausgesetzt wurde, verflüchtigte sich dasselbe vollständig unter Dissociation; im übergegangenen Wasser treten die Dissociationsprodukte, Methylanilin und Phenylsenföl, wieder zu Thioharnstoff zusammen. Wird Chlorwasserstoffsäure vorgelegt, so ist das in der Vorlage schwimmende Öl reines Phenylsenföl, während das Amin gebunden wird. Mit konzentrierter Phosphorsäure erhitzt, spaltet sich auch dieser Harnstoff in Senföl und die Base. Bei der trocknen Destillation geht der Harnstoff bei ca. 204—206° unverändert über, verhält sich also etwas anders als der Diphenylthioharnstoff, der sich bei der trocknen Destillation zum Teil in Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Triphenylguanidin zersetzt. — Erhitzt man Phenylsenföl und Methylanilin im zugeschmolzenen Rohre auf ca. 250°, so erhält man neben Dimethylanilin Thiocarbanilid. — Die Entschwefelung des trisubstituierten Thioharnstoffes gelingt nicht; beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Bleioxyd tritt zwar nach einiger Zeit Schwefelblei auf — Quecksilberoxyd wirkt schneller, — indes ist keine Substitution von Sauerstoff für Schwefel erfolgt; es entstehen dafür in Alkohol und Wasser schwer lösliche, metallhaltige Körper, auf deren weitere Untersuchungen vorläufig verzichtet wurde, weil Verf. inzwischen den gewünschten Harnstoff auf anderem Wege gewonnen hatte. — Beim Kochen des Methyldiphenylthioharnstoffs mit Aminen, zum Beispiel Anilin, trat nicht die Vereinigung zu einem tetrasubstituierten Guanidin ein, sondern eine Umsetzung zu Thiocarbanilid und Methylanilin. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (im Rohre bei 100°) entsteht, analog der Einwirkung der Amine auf öligen Thioharnstoff, Monophenylthioharnstoff neben Methylanilin. Diese Einwirkung von Ammoniak und Aminen hat Verf. im Folgenden auch bei anderen Thioharnstoffen untersucht, und haben die Versuche Beobachtungen zur Folge gehabt, welche einiges Licht in die merkwürdiger Weise noch wenig bekannten Erscheinungen werfen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Thioharnstoffe überhaupt entstehen (s. u.). So war es schon auffallend, daß sich durch Kochen des Methyldiphenylthioharnstoffs mit Toluidin nicht der Phenyl-o-Tolylthioharnstoff (Schmelzp. 139°) gebildet hatte, sondern der Di-o-Tolylthioharnstoff (Schmelzp. 159°). Es lag demgemäß die Annahme nahe, daß sich aus Methyldiphenylthioharnstoff und o-Toluidin in erster Phase der Reaktion der Phenyl-o-Tolylthioharnstoff gebildet habe, und aus diesem bei weiterer Einwirkung des Amins der Di-o-Tolylthioharnstoff entstanden war.

Äthyldiphenylthioharnstoff, $CS\langle{}^{N.C_2H_5:C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, entsteht in gleicher Weise, wie die Methylverbindung, schmilzt bei 89°, und zeigt nämliche Eigenschaften, wie diese.

Phenylmethyl-p-Tolylthioharnstoff, $CS\langle{}^{NCH_3.C_6H_5}_{NH.C_7H_7}$, wird aus p-Tolylsenföl und Methylanilin gebildet und schmilzt bei 124°. Auch dieser Harnstoff zeigt Übereinstimmung mit dem zuvor beschriebenen Methyldiphenylthioharnstoff. Gegen Äthylanilin verhält sich das p-Tolylsenföl genau, wie gegen Methylanilin; der entstehende *Phenyläthyl-p-Tolylthioharnstoff* schmilzt bei 90°. Der *Phenylmethyl-o-Tolylthioharnstoff* krystallisiert in dem Thiocarbanilid ähnlichen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 121°. Während dieser Thioharnstoff sich mit Anilin glatt in Diphenylthioharnstoff, o-Toluidin und Methylanilin spaltet, wird der Phenylmethyl-p-Tolylthioharnstoff in Phenyl-p-Tolylthioharnstoff und Methylanilin zersetzt; erst bei längerem Erhitzen mit Anilin bildet sich zunächst Phenyl-p-Tolylthioharnstoff (Staats. **80.** 149), das sich weiter in Thiocarbanilid und p-Toluidin zerlegt.

Phenylmethyl-β-Naphtylthioharnstoff, $CS\langle{}^{N.CH_3.C_6H_5}_{NH.C_{10}H_7}$, entsteht aus Methylanilin und β-Naphtylsenföl in silberglänzenden Blättchen oder weißgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.

UNIVERSITY CALIFORNIA

Diphenylamin und Phenylsenföl wirken weder für sich, noch in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Cumol, Siedepunkt 165°), tagelang am Rückflußkühler erhitzt, aufeinander ein. Erst nach tagelangem Erhitzen auf ca. 300° im geschlossenen Rohre entstanden die zugespitzten Nadeln des *Triphenylthioharnstoffes*, $CS\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$, in geringer Menge. Die Ausbeute wird nicht besser, wenn man bis über 400° erhitzt; in letzterem Falle war auch ein nicht unangenehm riechendes, schmieriges Öl erhalten worden. Der Thioharnstoff schmilzt bei 152° und zersetzt sich mit kochendem Anilin in Diphenylamin und Thiocarbanilid.

Methylsenföl verbindet sich mit Methylanilin zu dem bei 114° schmelzenden *symmetrischen Dimethylphenylthioharnstoff*, $CS\left\langle\begin{matrix}NCH_3.C_6H_5\\NH.CH_3\end{matrix}\right.$, mit Äthylanilin zu *Äthylphenyläthylthioharnstoff*, $CS\left\langle\begin{matrix}N.C_2H_5.C_6H_5\\NHCH_3\end{matrix}\right.$, beide zerfallen, mit Anilin gekocht, in Diphenylthioharnstoffamin und Methyl-, resp. Äthylanilin. Der *Methylphenylthioharnstoff* bildet sich aus Methylsenföl und Anilin und schmilzt bei 113°. *Allylphenyläthylthioharnstoff*, $CS(N.C_2H_5.C_6H_5).(NHC_3H_5)$, wird aus Äthylanilin und Allylsenföl erhalten; der Thioharnstoff ist sehr schwer rein zu erhalten, da er schon bei ca. 26° schmilzt und in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist; aus diesen scheidet er sich dann nicht im festen Zustande, sondern stets als Öl ab. Der entsprechende methylierte Harnstoff bildet eine ölige Masse.

Die Heftigkeit, mit welcher Phenylisocyanat auf sekundäre Amine wirkt, übertrifft bedeutend diejenige der Senföle. Mit allen in Anwendung gebrachten Amidbasen giebt es sehr leicht Additionsprodukte. Diphenylamin in Carbanil gelöst, vereinigt sich sofort zu dem entsprechenden Harnstoff. Mit Methyl- und Äthylanilin verbindet sich Phenylisocyanat äußerst heftig zu den Harnstoffen, welche Vf. vergeblich aus den entsprechenden Thiokörpern, Methyl- und Äthyldiphenylthioharnstoff, durch Entschweflung zu gewinnen hoffte.

Der *Methyldiphenylharnstoff*, $CO\left\langle\begin{matrix}N.CH_3.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 104°, wird durch Wasserdämpfe nicht dissociiert und siedet bei 203—205°. *Äthyldiphenylharnstoff* schmilzt bei 91°. *Triphenylharnstoff* entsteht aus Diphenylamin und Phenylcyanat und ist identisch mit dem von Michler (**76**. 405. 549) beschriebenen. *Di-β-Naphtylphenylharnstoff*, $CON(C_{10}H_7)_2.NH.C_6H_5$, aus Dinaphtylamin und Carbanil erhalten, schmilzt bei 179°.

Die Einwirkung der Sulfocyansäure auf die bisher angewandten sekundären Amine verläuft — mit Ausnahme des Diphenylamins — ebenso glatt als wie auf primäre Amine: man hat nur die Salze der Rhodanwasserstoffsäure auf die Chlorhydrate der Imidbasen einwirken zu lassen. Aus dem leicht zersetzlichen Diphenylaminchlorhydrat und Rhodankalium konnte Vf. trotz vieler Versuche nicht zu dem unsymmetrischen Diphenylthioharnstoff gelangen.

Der *unsymmetrische Methylphenylthioharnstoff*, $CS\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 107° und giebt, mit Anilin gekocht, den Diphenylthioharnstoff und nicht den Monophenylthioharnstoff. Es lag die Vermutung nahe, daß sich der zuerst gebildete Monophenylthioharnstoff durch das überschüssige Anilin in zweiter Phase der Reaktion in Thiocarbanilid und Ammoniak umgesetzt habe. Ein direkter Versuch bestätigte diese Annahme. Der *unsymmetrische Äthylphenylthioharnstoff* schmilzt bei 113°.

Die Cyansäure verhält sich vollkommen analog der Sulfocyansäure: die resultierenden *disubstituierten unsymmetrischen Harnstoffe* zeichnen sich vor den entsprechenden Thioharnstoffen nur durch die größere Wasserlöslichkeit aus. Die wässerigen Lösungen der Chlorhydrate des Methyl- und Äthylanilins wurden mit überschüssigem, in Wasser gelöstem Kaliumcyanat bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es schieden sich sofort grünlich gefärbte Öle ab, welche am besten durch Äther oder Benzol extrahiert werden. (Bei diesen Harnstoffen konnte Vf. des Öfteren die eigentümliche Wirkung der Molekularerschütterung wahrnehmen. Öfters bleiben diese Harnstoffe nach dem Verdunsten des Benzols oder Äthers in öliger Form zurück. Ein Kryställchen in das Öl hineingeworfen, bewirkt nicht nur, daß das Öl an der Stelle, wo das Kryställchen liegt, erstarrt, sondern auch an anderen entfernten Stellen des Liquidums.

Unsymmetrischer Methylphenylharnstoff, $CO\left\langle\begin{matrix}N.CH_3.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 82°, *unsymmetrischer Äthylphenylharnstoff*, $CO\left\langle\begin{matrix}NC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$, bei 62°. Mit Platinchlorid geben diese Harnstoffe keine Fällung, abweichend von den entsprechenden Thioharnstoffen. Diphenylaminchlorhydrat gab mit Kaliumcyanat keinen Harnstoff.

Diäthylallylthioharnstoff, $CS\langle{}^{N(C_2H_5)_2}_{NH.C_3H_5}$, entsteht aus Allylsenföl und Diäthylamin vom Schmelzpunkt 55°. Äthylsenföl giebt mit Diäthylamin ein dickflüssiges, nicht zum Erstarren zu bringendes Öl, ebenso wirkt auch Phenylsenföl. Dagegen liefert o-Tolylsenföl den bei 102° schmelzenden *Diäthyl-o-Tolylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N(C_2H_5)_2}_{NH.C_7H_7}$.

Diäthylamin und Phenylisocyanat vereinigen sich unter intensiver Reaktion zu *Diäthylphenylharnstoff*, $CO\langle{}^{N(C_2H_5)_2}_{NH.C_6H_5}$, Schmelzpunkt 85°.

Piperidin und Phenylsenföl bilden den *Piperidylphenylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N=C_5H_{10}}_{NH.C_6H_5}$, vom Schmelzpunkt 98°; mit den Tolylsenfölen zusammengebracht, entstehen die beiden sich äufserlich etwas ähnelnden Thioharnstoffe, $CS\langle{}^{N=C_5H_{10}}_{NHC_6H_5}$, von denen die o-Verbindung bei 98°, die p-Verbindung bei 132° schmilzt. *Piperidylmethylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N=C_5H_{10}}_{NH.CH_3}$, aus Piperidin und Methylsenföl, schmilzt bei 125°. Carbanil vereinigt sich mit Piperidin zu *Piperidylphenylharnstoff*, $CO\langle{}^{N=C_5H_{10}}_{NH.C_6H_5}$, welcher bei 168° schmilzt. Der *Piperidylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N=C_5H_{10}}_{NH_2}$, wird aus Rhodankaliumlösung und Piperidinsulfat gewonnen; Schmelzpunkt 92°.

Aus Coniin wurde dargestellt der *Coniylphenylthioharnstoff*, $CS\langle{}^{N=C_8H_{16}}_{NHC_6H_5}$, Schmelzpunkt 88°; die Verbindung mit Phenylisocyanat ist schwer zu reinigen, stellt aber zweifellos den *Coniylphenylharnstoff*, $C_8H_{16} = N-CO-NHC_6H_5$, vor.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Methylanilin gelangt man zu dem *Methylphenylurethan*, $CO\langle{}^{NCH_3.C_6H_5}_{OC_2H_5}$, welches bei 243—244° überdestilliert und ein hellgelbes, wenig anisartig riechendes Öl vorstellt. Das vorliegende Urethan verhält sich gegen Amine sehr wenig angriffsfähig; beim Erhitzen mit Anilin, selbst auf ca. 200°, konnte der erwartete Methyldiphenylharnstoff nicht erlangt werden.

Vf. hatte gefunden, dafs bei den trisubstituierten Thioharnstoffen durch Kochen derselben mit primären Aminen oder durch kürzeres Einschliefsen mit akoholischem Ammoniak in erster Phase der zweifach substituierte Amidflügel herausgerissen wird, und an seine Stelle der Rest des primären Amins, resp. die Gruppe NH_2 tritt, ähnlich liegen die Verhältnisse bei den unsymmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen. Vf. prüfte nun auch die substituierten Harnstoffe, in denen die beiden Substitute gleich sind, auf ihr Verhalten zu Ammoniak und Aminen. Thiocarbanilid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° eingeschlossen, ergab Monophenylthioharnstoff und Anilin. Eine analoge Spaltung ergab den Di-β-Naphtylthioharnstoff. Di-o-Tolylthioharnstoff spaltet sich beim Kochen mit Anilin in Diphenylthioharnstoff und Toluidin; beim Di-p-Tolylthioharnstoff wurde die gleiche Zersetzung beobachtet; das p-Toluidin scheint auch hier, wie beim Phenyl-p-Tolylthioharnstoff, einen kräftigeren Widerstand zu leisten. m-Mononitrophenylthioharnstoff setzt sich mit Anilin in m-Nitranilin und Thiocarbanilid um. Aus dem Toluylendithioharnstoff (Lussy, **74.** 677, Steudemann, **84.** 933) und Toluylendiphenyldithioharnstoff resultieren beim Kochen mit Anilin Toluylendiamin und Thiocarbanilid (bei ersterem noch Ammoniak).

Durch einen Versuch hatte Vf. den Nachweis geführt, dafs durch Hinzufügen einer geringen Menge von Alkali die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Amine unterstützt und die Ausbeute an Thioharnstoff vergröfsert wird. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs aus dem Kali und dem alkoholischen Schwefelkohlenstoff sich zuerst Kaliumxanthogenat bildet, welches dann auf das Amin in der Weise wirkt, dafs Thioharnstoff und Kaliumsulfhydrat entsteht, und aus letzterem und alkoholischem Schwefelkohlenstoff wieder das Xanthogenat und Schwefelwasserstoff regeneriert wird. (Inaug. Dissert. 20. Juni 1885. Berlin. I. Chem. Laborator. d. Universtät.)

Em. Bourquelot, *Über die Zusammensetzung und Gärung des Invertzuckers.* Der letzten Mitteilung des Vf. sind zwei Arbeiten von Leplay und Maumené gefolgt. Hierauf antwortet jener.

Maumené bestreitet die Auswahl in der Alkoholgärung des Invertzuckers, was auch der Vf. thut. Demnach besteht zwischen beiden nur noch eine Differenz in der Annahme über die Zusammensetzung des Zuckers, welcher nach Maumené nicht aus gleichen Teilen Glykose und Lävulose bestehen soll. Der Vf. wäre nicht wieder auf diesen Punkt, den er bereits diskutiert hat, zurückgekommen, wenn Maumené nicht das Rotationsvermögen

des Invertzuckers berührt hätte. Er sagt: „Der Zucker, dessen ich mich bediente, war einer von denjenigen, welche wenigstens 42° nach links drehen, was mit den Angaben LIPPMANN's übereinstimmt." Schon 1881 hat MAUMENÉ vor Letzterem eine Prioritätsreklamation erhoben. Nun aber bezieht sich die Zahl — 44°, welche LIPPMANN angiebt, auf eine invertierte Rohrzuckerlösung, welche vor der Inversion 100° nach rechts dreht; sie giebt also nicht das spezifische Rotationsvermögen an. Dieses wurde von LIPPMANN $[\alpha]_D = -24{,}5°$ bei 10° etc. gefunden.

Wenn der Vf. auf diesen Punkt zurückkommt, so geschieht es deshalb, weil seit der Reklamation von MAUMENÉ mehrere französische Chemiker in der Meinung waren, daſs LIPPMANN das Rotationsvermögen gleich — 44° gefunden habe. Die wahre Zahl — 24,5°, welche dem Mittel des Rotationsvermögens von Glykose und Lävulose entspricht, liefert ein Argument zu Gunsten der von dem Vf. ausgesprochenen Ansicht, nach welcher der Invertzucker eben aus gleichen Teilen Glykose und Lävulose besteht.

LEPLAY bestreitet in seiner Kritik die Hauptschluſsfolgerung des Vfs., indem er behauptet, daſs die elektive Gärung des Invertzuckers in der That existiert, daſs der Zucker, welcher zuerst verschwindet, ein optisch neutraler ist, und daſs der, welcher zuletzt verschwindet, stark nach links dreht. Der Vf. stellt deshalb hier nochmals die Hauptpunkte, auf die es bei dieser Frage ankommt, zusammen.

1. Wenn bei der Gärung des vollständig invertierten Zuckers die beiden Zucker nacheinander durch die Hefe konsumiert werden, so liegt keine Schwierigkeit vor, eine elektive Gärung anzunehmen.

2. Wenn die beiden Zucker zugleich gären, und selbst wenn dies in ungleichen Verhältnissen geschieht, aber die Ungleichheit mit den physikalisch-chemischen Bedingungen variiert, wenn endlich die Ungleichheit fortbesteht, sobald man die beiden Zucker isoliert gären läſst, so glaubt der Vf., schlieſsen zu dürfen, daſs diese Ungleichheit nicht durch eine Auswahl der Hefe bedingt wird.

Seine Versuche beweisen, daſs für den Invertzucker, wie für alle Zuckergemenge das Zweite gilt; da aber LEPLAY annimmt, daſs der Vf. unter besonderen Bedingungen gearbeitet hat, so unternimmt er es, aus den eigenen Zahlen des ersteren zu beweisen, daſs die Dinge in der That so, wie er behauptet, verlaufen.

In der von LEPLAY veröffentlichten Tabelle ist einerseits die Rotation einer bei 14° gärenden Flüssigkeit und andererseits das Verhältnis des reduzierenden Zuckers, welchen diese enthält, gegeben. Diese beiden Zahlen genügen, um, was LEPLAY nicht gethan hat, die relativen Mengen von Glykose und Lävulose, aus denen der reduzierte Zucker besteht, zu berechnen. Da indessen LEPLAY nur einen unvollkommen invertierten Zucker benutzt hat, so kann man seine Zahlen erst von der 27. Stunde an gebrauchen, in welcher nach LEPLAY's Angaben die Inversion beendigt war. Folgende Tabelle ist aus der des letzteren von der 27. Stunde an berechnet.

Dauer der Gärung	Rotation der Flüssigkeit	Reduzierender Zucker	Zusammensetzung des reduzierenden Zuckers	
			Lävulose	Glykose
27h	—28,2	11,08	5,84	5,24
44h	—28,8	8,40	4,94	3,46
60h	—27,4	7,87	4,66	3,21
75h	—21,9	3,99	2,93	1,06
81h	—19,2	3,04	2,41	0,63
95h		1,70		
113h	—5	0,60	0,55	0,05

Eine einfache Prüfung ergiebt, 1. daſs die beiden Zucker gleichzeitig gegärt haben, und daſs die Glykose im Anfang schneller gärte, als die Lävulose; 2. daſs die Ungleichheit zwischen der 75. und 81. Stunde verschwand, um bald wieder im umgekehrten Sinne aufzutreten, eine Änderung, welche, wie der Vf. gezeigt hat, durch die veränderte Konzentration der Zuckerlösung bewirkt wird.

Allein dies ist nicht alles. LEPLAY sagt, daſs der zwischen der 27. und 44. Stunde gärende Zucker keine Rotation besitzt. Die Tabelle zeigt aber, daſs in diesem zweiten Intervall die Rotation von —28,2 auf —28,8 gestiegen ist, woraus folgt, daſs ein Zuckergemenge (0,90 g Lävulose und 1,78 g Glykose), welches eine Rechtsdrehung von 0,6 besitzt, aus dem Gemenge verschwunden ist. Dieselbe Berichtigung gilt auch für die vor der 27. Stunde angestellten Beobachtungen.

Es ist deshalb nicht richtig, daſs der zuerst vergorene Zucker neutral war; er war durch Differenz rechtsdrehend, demnach beweisen die LEPLAY'schen Versuche in der That folgendes:

1. dafs eine Auswahl nicht besteht; 2. dafs der Zucker, welcher zuerst gärt, nicht optisch neutral ist; 3. dafs der, welcher zuletzt verschwindet, nicht blofs aus linksdrehendem Zucker besteht.

Die alkoholische Gärung eines Zuckergemenges kann wie jede andere chemische Reaktion untersucht werden. Wenn man ein solches Gemenge erhitzt, so zerstört die Wärme nicht einen Zucker nach dem anderen, sondern zugleich beide im umgekehrten Verhältnis ihrer Widerstandsfähigkeit. Ebenso verhält es sich mit dem, was der Vf. Gärungsenergie genannt hat. Dieselbe äufsert sich auf beide Zucker zugleich und zerstört sie nach dem Widerstande, den sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen leisten. (C. r. **101**. 958—60. [9.*] Nov. 1885.)

L. M. Norton, *Kleine Studien. I. Oxydation von Benzol,* von J. G. Holder. Bei der Oxydation von reinem Benzol mittels Mangansuperoxyd und Schwefelsäure bildeten sich Kohlensäure und geringe Mengen von Benzoesäure (Carius, Lieb. Ann. **148**. 50). Wendet man statt des Braunsteins Bleisuperoxyd an, so tritt mehr Benzoesäure auf. Durch eine alkalische Permanganatlösung wurde Benzol selbst bei sechsstündigem Kochen nicht angegriffen, ebensowenig wie in neutraler Lösung. Dagegen fand eine allmähliche Einwirkung schon in der Kälte auf Benzol statt, wenn man dasselbe mit einer stark sauren Chamäleonlösung zusammenbrachte. Beim Kochen von Benzol mit Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure entstand Oxalsäure. Bei der Oxydation des Benzols mit einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure und ebenso bei der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde nur Kohlensäure erhalten.

II. Einwirkung von Isobuttersäure auf Anilin, von F. L. Bardwell. Fügt man zu einem Gemenge von Isobuttersäure und Anilin entwässertes Zinkchlorid, so bildet sich das isobuttersaure Anilin, welches beim Erhitzen in *Isobutyranilid,* Schmelzpunkt 102,5°, übergeht. In nur geringer Menge entsteht dieses Anilid auch beim Erhitzen von Isobuttersäureanhydrid, Anilin und Chlorzink. Mit Brom bildet das Anilid ein Monobromderivat, $C_6H_4BrNH.C_4H_7O$, welches bei 128° schmilzt und auch unzersetzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur sublimiert werden kann. Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure im geschlossenen Rohre entsteht das Chlorhydrat des Parabromanilins; aus diesem Grunde ist obiges Monobromderivat das Paraisobutyranilid. Mit Salpeterschwefelsäure behandelt, wurde daraus ein Nitroprodukt gewonnen, welches bei 111,5° schmilzt und in seinem Verhalten mit dem Parabromorthonitranilin übereinstimmt.

III. Die Äthylorthotoluidine. Diese von Reinhard und Städel (Ber. Chem. Ges. **16**. 29) dargestellten, aber nicht näher beschriebenen Verbindungen wurden von R. L. Chase unter Leitung des Vfs. näher untersucht. Das aus Orthotoluidin und Jodäthyl hergestellte *Äthylorthotoluidin* ist ein Öl, dessen Siedepunkt bei 204—206° liegt, und welches selbst bei —15° noch nicht erstarrt. Das spez. Gewicht bei 15,5° beträgt 0,9534. Sein Platinsalz scheidet sich als ein Öl ab und konnte rein nicht erhalten werden, weil es sich bald zersetzt. Es gleicht sehr dem entsprechenden Salze des Äthylparatoluidins. Das Chlorhydrat des Äthylorthotoluidins konnte nicht isoliert werden; das Jodhydrat scheidet sich aus Wasser gallertartig, aus Alkohol krystallisiert aus. Die Acetverbindung ist ein Öl vom Siedepunkt 254—264°. Das Äthylorthotoluidin liefert eine Nitrosoverbindung, welche nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte.

Das *Diäthylorthotoluidin* (Baeyer und Caro, **77**. 584), welches durch Erhitzen des Äthylorthotoluidins mit einem Überschufs von Äthyljodid auf 100° im geschlossenen Rohre erhalten wird, siedet zwischen 203—208° und ist ein helles Öl, welches leicht in die Monoäthylverbindung übergeht. Sein Hydrojodid ist schwerer in Wasser löslich, als das Äthylorthotoluidin, krystallisiert daraus in prachtvollen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 72—73°. Die Ausbeute an Diäthylorthotoluidin betrug 70 p. c. von der theoretisch berechneten Menge. (Amer. Chem. Journ. **7**. 114—120. Juli. 1885. Mass. Institute of Technology, Boston.)

Emile Serrant, *Über das Rosolen.* Wenn man Kolophonium oder Fichtenharz trocken destilliert, so erhält man verschiedene Produkte, aus welchen durch trockne Destillation mehrere Kohlenwasserstoffe getrennt werden können. Das Retinaphten, $C_{14}H_8$, das Retinyl, $C_{18}H_{12}$; das Retinol, oder vielmehr das Rosolen, $C_{32}H_{16}$; das Metanaphtalin, $C_{20}H_8$; es bildet sich auch ein Teer in ziemlich reicher Menge, sowie Rückstände der Destillation.

Das Gemenge von Retinaphten, Retinol und Metanaphtalin bildet das in verschiedenen Industrien gebräuchliche Harzöl; das Retinyl, welches man auch Harzessenz nennt, besitzt fast dieselben Eigenschaften und dieselben Anwendungen, wie das Terpentinöl.

Das Retinol aber, oder vielmehr das Rosolen, bildet, nachdem es isoliert und einer besonderen Behandlung unterworfen ist, ein sehr interessantes Produkt.

Bei der Destillation von Fichtenharz oder Kolophonium geht es bei 280° über in Form eines schweren Öles von brauner oder dunkelgrüner Farbe und von teerigem Geruch; destilliert man dieses Öl von neuem mit einem gleichen Volum schwach alkalischem Wasser und wäscht das Produkt mit einer kleinen Menge fein gepulverter Bleiglätte, so erhält man reines Rosolen. In diesem Zustande hat es das Aussehen von Mohn- oder Mandelöl und reflektiert das Sonnenlicht schwach violett; es besitzt einen eigentümlichen, schwachen Geschmack oder ist geradezu geschmacklos. Man kann mehrere Löffel davon einnehmen, ohne daſs es eine andere, als schwach purgierende Wirkung zeigt; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, es mischt sich vollständig und in allen Verhältnissen mit fetten Ölen, läſst sich aber nicht verseifen, oxydiert nicht und wird auch nicht ranzig, wie die gewöhnlichen Öle, sondern behält immer eine vollkommen neutrale Reaktion. Seine Dichte ist 0,950.

Das Rosolen ist ein öliger Kohlenwasserstoff, welcher infolge seines Ursprunges und seiner Darstellung verschiedene Körper enthält, nämlich Tereben, Colophen, modifiziertes Harz, Kresylsäure und Phenylsäure, Kreosot und verschiedene pyrogene Derivate des letzteren, aber in sehr geringer Menge. Wahrscheinlich infolge dieser Beimengungen besitzt das Rosolen therapeutische Eigenschaften. Es beginnt bei 205° zu sieden und destilliert bei 315°. Bei 330° beginnt die Zersetzung, der Rückstand verkohlt, und hierbei gehen pyrogene Produkte, Wasser und Naphtalin über. Die Flüssigkeit, welche bei 214° siedet, besitzt das spez. Gewicht 0,870; sie hat einen schwach kreosotähnlichen Geruch und löst sich teilweise in Ammoniak. Bei der Behandlung mit Salpetersäure bildet sich eine schwarzbraune Substanz von unbestimmter Natur; durch Schwefelsäure tritt die Bildung einer roten Substanz ein, welche, mit Wasser aufgenommen und mit Bariumcarbonat behandelt, Bariumsulfokresylat giebt.

Behandelt man das Rosolen mit Alkalien, so erhält man zuerst dem Anschein nach eine Emulsion, hierauf trennt sich die ölige Substanz und in der wässerigen Lösung findet sich eine kleine Menge alkalisches Phenat oder Resinat.

Die Anteile des Öles, welche zwischen 250° und 270° übergehen, besitzen die Reaktionen eines colophenhaltigen Retinols. Was das eigentliche Retinol betrifft, welches in reinem Zustande bei 240° siedet, so erhält man es durch mehrere successive Destillationen. Die Dichte des reinen Retinols ist 0,900, seine Dampfdichte 7. (C. r. **101.** 953—954. [9.*] Nov. 1885.)

Eduard Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen,** *Über das Danaïn.* So nennen die Vff. einen Farbstoff aus der Wurzel von Danais fragrans. Derselbe ist ein Glykosid; er spaltet sich in Zucker und Danaïdin nach der Formel:

$$\underset{\text{Danaïn.}}{2C_{14}H_{14}O_5} + 2H_2O = \underset{\text{Danaïdin.}}{C_{22}H_{20}O_6} + C_6H_{12}O_6$$

(C. r. **101.** 955—57. [9.*] Nov. 1885.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Buchner, *Über den Einfluſs des Sauerstoffes auf Spaltpilzgärungen.* Als Pilzform wurde für die Versuche Bakterium FITZ gewählt, durch welches Glycerin unter Bildung von Äthylalkohol, flüchtiger organischer Säure, Kohlensäure und Wasserstoff vergoren wird. In zwei Kölbchen wurde eine Glycerinfleischextraktlösung nach Vorschrift von HANS BUCHNER angefertigt, nach dem Versetzen mit Calciumcarbonat mit der Reinkultur des obigen Bakteriums geimpft; durch das eine Kölbchen wurde Sauerstoff, durch das andere Wasserstoff geleitet. Ein drittes, die Kultur enthaltendes Kölbchen diente zur Kontrolle. Alle Gefäſse wurden auf Bruttemperatur gehalten. Nach 29 Stunden erfolgte die Analyse des Nährbodens, welche folgende Ergebnisse lieferte:

Versuche mit	Pilzmenge am Anfange Millionen	Pilzmenge am Schlusse Millionen	Vergorenes Glycerin	Entwickelte CO_2	Mittlere Pilzmenge[1]	Vergorenes Glycerin	Entwickelte CO_2
Sauerstoff	727	145 000	1,9	0,6682	100	100	100
Wasserstoff	877	19 000	1,2	0,3925	13,5	64,8	58,7
Kontrollversuch	903	45 000	1,4		31,2	72,6	

[1] Als mittlere Pilzmenge wurde das arithmetische Mittel zwischen Pilzzahl am Anfange und am Schlusse der Versuche eingesetzt.

Die Anwesenheit von freiem Sauerstoff befördert die Vermehrung des Bakteriums FITZ; bei gleich grofser Aussaat wird in derselben Zeit mehr Glycerin vergoren, wenn Sauerstoff vorhanden ist, als ohne denselben. Die Entwicklung von Kohlensäure, welche das Mafs für sämtliche Oxydationsvorgänge abgiebt, bleibt im Verhältnis zum vergorenen Glycerin annähernd gleich grofs, wird Sauerstoff oder Wasserstoff zugeleitet. Die Gärungsthätigkeit, berechnet auf den einzelnen Spaltpilz, ist bei Anwesenheit von Sauerstoff geringer als bei Abwesenheit desselben. (Botan. Centralbl. **21.** 348 und 385; Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8.** 105—106.)

Bischof, *Über die bei der Fäulnis sich bildenden Alkaloïde, die sogenannten Kadaveralkaloide und Ptomaine.* (Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung des Preufs. Medizinalbeamtenvereins. Berlin 25.—26. Sept. 1885. D. Med.-Ztg. **6.** 898.)

E. Schulze, *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Kürbiskeimlinge.* In den etiolierten Kürbiskeimlingen finden sich nach unseren Untersuchungen Glutamin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Vernin (eine stickstoffreiche, bereits in den jungen Wicken- und Rotkleepflanzen aufgefundene Substanz, über welche bald genauer berichtet werden soll), Xanthinkörper, Ammoniaksalze und Nitrate vor. Die meisten dieser Stoffe sind vermutlich sowohl in den Kotyledonen wie in den Axenorganen der Keimlinge enthalten; für einige derselben konnte jedoch bis jetzt nur das Vorkommen am einen oder anderen Orte nachgewiesen werden. So z. B. fand man Asparagin und Vernin nur in den Kotyledonen; Glutamin wurde bis jetzt nur aus den Axenorganen erhalten; doch ist es sehr wohl möglich, dafs dieser Körper auch in den Kotyledonen vorhanden war, aber durch Beimengungen an der Ausscheidung aus den Extrakten gehindert wurde. Tyrosin und Xanthinkörper wurden sowohl in den Kotyledonen wie in den Axenorganen nachgewiesen. Was die Ammoniaksalze und die Nitrate betrifft, so hat Vf. über den Ort ihres Vorkommens keine Untersuchungen angestellt.

Es scheint, dafs der Gehalt der Kürbiskeimlinge an den oben genannten Produkten gewissen Schwankungen unterliegt. Einige Vegetationen jener Keimlinge enthielten so viel Asparagin, dafs man annehmen mufs, es sei in denselben das Glutamin durch Asparagin ersetzt gewesen. In einigen Fällen fand sich in den Kotyledonen eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Vernin, in anderen nur äufserst wenig davon vor.

Von den oben aufgeführten Substanzen können vier mit grofser Wahrscheinlichkeit für Produkte des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Zerfalls von Eiweifsmolekülen erklärt werden, nämlich das Glutamin, das Asparagin, das Leucin und das Tyrosin; denn die beiden letzteren Körper und die den ersteren entsprechenden Amidosäuren werden ja bei der Spaltung der Eiweifskörper aufserhalb des Organismus stets erhalten. Die Xanthinkörper können auf Grund der von A. KOSSEL (Zeitschr. f. physiol. Chem. 5. 267 u. 6. 422) ausgeführten Untersuchungen für Zersetzungsprodukte der Nucleïne angesehen werden. Über den Ursprung der in den Keimlingen vorgefundenen Ammoniaksalze und Nitrate läfst sich zur Zeit etwas Bestimmtes nicht aussagen.

Es ist von Interesse, die Kürbiskeimlinge in Bezug auf ihren Gehalt an Produkten der regressiven Stoffmetamorphose mit den möglichst eingehend untersuchten etiolierten Keimlingen der gelben Lupine (Journ. f. pr. Ch. [2] **27.** 337—362) zu vergleichen. In letzteren finden sich als Bestandteile, welche mit grofser Wahrscheinlichkeit als Produkte der Eiweifszersetzung zu erklären sind, Asparagin, Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure vor; Leucin und Troysin sind wahrscheinlich in geringer Menge gleichfalls vorhanden, aber bis jetzt nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen. Die Anwesenheit von Xanthinkörpern ist konstatiert, Ammoniaksalze scheinen bisweilen nur in äufserst geringer, bisweilen in etwas gröfserer Quantität vorhanden zu sein.

Zwischen den Kürbis- und den Lupinenkeimlingen zeigt sich also mit Bezug auf den Gehalt an Körpern, welche man als Produkte des Eiweifszerfalls betrachten darf, eine bemerkenswerte Differenz. Allerdings ist es sehr wohl möglich, dafs Amidovaleriansäure und Phenylamidopropionsäure, welche aus den Keimlingen der gelben Lupine, nicht aus denen des Kürbis abgeschieden werden konnten, auch in den letzteren in geringer Menge sich vorfinden; dafs andererseits auch die Lupinenkeimlinge eine sehr geringe Quantität von Glutamin enthalten — dafs demnach in qualitativer Hinsicht im Gehalt der genannten Keimlinge an Eiweifszersetzungsprodukten eine Verschiedenheit eigentlich nicht obwaltet. Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs in bezug auf die Quantität der einzelnen Produkte grofse Unterschiede zwischen den genannten Keimlingen vorhanden sind.

Eine Erklärung einer solchen Erscheinung hat der Vf. schon früher zu geben versucht (Landwirtschaftl. Jahrb., herausg. v. H. THIEL, **9.** 716 ff.). Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs er bei der Untersuchung der Keimpflanzen die Eiweifszersetzungsprodukte

nicht mehr in demjenigen Mengenverhältnis vorfand, in welchem sie beim Zerfall der Eiweifsmoleküle ursprünglich entstanden sind. Denn in den wachsenden Keimpflanzen geht nicht nur Eiweifszerfall, sondern auch Regenerierung von Eiweifsstoffen auf Kosten der Zerfallsprodukte vor. Es ist nun möglich, dafs für letzteren Zweck die einzelnen Spaltungsprodukte nicht stets in gleichem Mafse verbraucht werden; ist dies der Fall, so wird man in den Keimlingen in gröfserer Menge nur diejenigen Produkte vorfinden, welche langsam wieder zum Verbrauch gelangen.

Hält man eine solche Erklärung nicht für zulässig, so würde man annehmen müssen, dafs die Quantität, in welcher beim Zerfall des Eiweifsstoffes die einzelnen Amidosäuren sich bilden, überhaupt keine konstante ist, sondern je nach den Umständen wechselt; den beim Studium der Zersetzung der Eiweifskörper bis jetzt gemachten Beobachtungen können aber wohl kaum Stützen für die letztere Annahme entnommen werden. (Journ. pr. Chem. **32**. 433—60. Nov. 1885.)

Holdefleiss, *Über die Thomasschlacken.* Die phosphorreichen Thomasschlacken stellen ein Mittel dar, welches für die Verarbeitung auf Düngerstoffe sehr wertvoll ist. Gegenwärtig werden diese Schlacken auf zweierlei Weise behandelt und kommen in zweierlei Form in den Handel: 1. Das *Peiner Phosphatmehl:* die Thomasschlacken werden ein Jahr lang der atmosphärischen Luft ausgesetzt, wobei Oxydationen stattfinden, und die Masse mürbe wird und leicht zerkleinert werden kann. Die gemahlene Schlacke hat nach zwei Analysen folgende Zusammensetzung:

	a	*b*
In Citrat lösliche Phosphorsäure	2,74 p. c.	3,81 p. c.
„ „ nicht lösliche „	14,91 „	15,56 „
Gesamtphosphorsäure:	17,65 „	19,37 „

2. Das *Thomasschlackenpräcipitat:* Die Schlacken werden mit einer Säure behandelt, wobei die Phosphorsäure ausgezogen wird; letztere wird dann durch Kalk „präzipitiert". Die Masse wird getrocknet und so von der Aktiengesellschaft Fertilitas in Schalke in den Handel gebracht. Sie enthält 34 p. c. citratlösliche und 2,80 p. c. citratunlösliche Phosphorsäure. (Zeitschr. d. landwirtsch. Centralv. d. Prov. Sachsen. 1885. 264; Scheibler's N. Z. **15**. 193—94.)

Eug. W. Hilgard, *Über die Bedeutung der hygroskopischen Bodenfeuchtigkeit für die Vegetation.* In mit Wassergas völlig gesättigtem Raume steigt bis zu 35° C. die Absorption der Feuchtigkeit durch den Boden stetig. Die Inkremente scheinen einem arithmetischen Gesetz zu folgen, so dafs z. B. ein feiner Sandboden, der bei 15° C. 2 p. c. Feuchtigkeit absorbierte, bei 35° die doppelte Menge enthielt, während eine bei 15° C. 7 p. c. absorbierende Erde, bei 35° nahezu 9 p. c. zeigte: also in beiden Fällen eine Zunahme von 2 p. c. für dasselbe Temperaturintervall. Bei einer sehr thonigen Bodenart indessen mufste das Gesetz der Zunahme durch eine Kurve, anstatt einer geraden Linie, ausgedrückt werden.

Bei nur teilweise gesättigter Atmosphäre nimmt die Absorption durchweg mit zunehmender Temperatur ab, wie dies schon von Knop gefunden wurde.

Etwas unter 15° C. scheint sich die Feuchtigkeit gleichmäfsig zwischen Luft und Wasser zu verteilen, d. h. wenn man den in gesättigter Atmosphäre bei 15° C. gefundenen Prozentgehalt als Einheit annimmt, so enthält bei $^3/_4$ gesättigter Atmosphäre der Boden auch $^3/_4$ jenes gefundenen Gehaltes, und bei halber Sättigung nahezu $^1/_2$ desselben. Bei nur $^1/_4$-Sättigung scheint aber dies Verhältnis nicht mehr stattzufinden, indem die Erde das Übergewicht behält und relativ bedeutend mehr Feuchtigkeit aufnimmt, als die Luft enthält.

Die Beobachtungen des Vfs. stimmen also nicht mit dem von Schlösing aufgestellten Satze, dafs „zwischen 9 u. 35° C. bei einem und demselben Feuchtigkeitsgrade der Luft die Erde fast eine gleiche Feuchtigkeit annimmt, unabhängig von Temperaturschwankungen" überein. Bei sehr humusreichen Erden nimmt die Absorption bedeutend rascher zu, resp. ab, als bei humusarmen Bodenarten, und es ist überhaupt zu erwarten, dafs je nach der verschiedenen Natur der höchst variabeln und komplizierten Materialien, die wir als Ackererde bezeichnen, die hygroskopischen sowohl als die übrigen physikalischen Koeffizienten etwas verschiedenen Gesetzen folgen werden. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8**. 93—100. 20. März 1885. Berkeley.)

Kratschmer, *Die Mengenverhältnisse der Kohlenhydrate in der Menschenleber.* Vf. benutzte die Gelegenheit einer Hinrichtung, um zu zeigen, dafs auch beim Menschen der Glycogengehalt der Leber in den ersten 26 Stunden nach dem Tode unverändert bleibt,

während der Zucker erheblich zunimmt. Der Kohlenhydratgehalt der Leber, bei einer Anzahl gesunder Selbstmörder bestimmt, ist niedriger, als man ihn bei Tieren nach Pflanzenkost gefunden hat. Der Glycogengehalt schwankt zwischen 0,98—3,03 p. c., der daneben vorhandene Zucker zwischen 1,20—2,62 p. c. Im Gegensatz hierzu zeigte sich bei einigen mit hohem Fieber verstorbenen Menschen der Glycogengehalt, einmal auch der Zuckergehalt der Leber gleich Null. Auch bei einem vorher normal genährten Selbstmörder, der nach einem Schufs in die Brust noch vier Stunden lebte, war Glycogen und Zucker auf ein Minimum geschwunden. (Wien. Med. Wochenschr. 1885. Nr. 13; Fortschr. d. Med. **3.** 636—37.)

W. Leresche, *Einflufs des Kochsalzes auf die Acidität des Magensaftes.* (Rev. Méd. de la Suisse Romande 1884. 591.)

Kleine Mitteilungen.

Fufsbodenkitt. Die Bildung von Fugen in den Zimmerdielen, welche durch das allmähliche Austrocknen des Holzes entstehen, und welche, ganz abgesehen von dem unschönen Aussehen, eine Ablagerungsstätte für Staub und Kehricht darstellen, ist eine unvermeidliche Zugabe in neuen Wohnungen. Statt des seither am meisten gebräuchlichen Ausspänens der Dielen wendet man vorteilhafter das Auskitten an. Der Kitt besteht aus einem Gewichtsteil Ocker, aus einem Gewichtsteil Sägemehl und einem Gewichtsteil Kölner Leim. Der Leim wird 24 Stunden vor dem Anfertigen des Kittes in eine flache Schüssel gelegt, mit Wasser bedeckt, wodurch er zu einer Gallerte quillt; sodann rührt man den Ocker mit Wasser zu einem Brei an, fügt die Leimgallerte samt dem noch überstehenden Wasser demselben bei und stellt das Gefäfs am Herd über das Feuer, wobei man fleifsig umrührt, bis sich die Gallerte vollständig gelöst hat. Ist dies geschehen, so entfernt man das Gefäfs vom Feuer und rührt das Sägemehl partieweise ein, wobei man erforderlichenfalls so viel Wasser zugiebt, bis der Kitt die nötige Konsistenz erreicht hat. Dieser Kitt darf aber erst nach vollständigem Erkalten angewendet werden. Sehr grofse Fugen wird man vorteilhaft vorerst mit Werg oder altem Zeitungspapier ausstopfen und dann erst den Kitt hineindrücken. Ebenso ist es vorteilhaft, kleine Fugen zuerst mit einer Messerklinge zu durchstofsen, dann den Kitt mit den Fingern der rechten Hand hineinzudrücken, ihn mit der Klinge zu verstreichen und schliefslich mit einem Leinwandlappen gleichzuwischen. Dieser Kitt wird nach einigen Tagen steinhart und bricht nie, indem er von den Sägespänen immer zusammengehalten wird. (Baugewerkzeitung; D. Ind.-Ztg. **26.** 298.)

Inhalt: Bardwell, F. L., Einw. von Isobuttersäure auf Anilin 12. — Bischof, Kadaveralkaloide 14. — Bourquelot, Em., Zusammens. und Gärung des Invertzuckers 10. — Buchner, E., Spaltpilzgärungen 13. — Chase, R. L., Äthylorthotoluidine 12. — Demarcay, E., Farbenreaktion des Rhodiums 5. — Didier, P., Cerchlorid und Cersilikat 5. — Ditte, A., Alkalische Silbernitrate 6. — Engel, Löslichkeit des Calciumcarbonats durch Kohlensäure 4. — Fufsbodenkitt 16. — Gebhardt, W., Substit. Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure 8. — Heckel, E. und Fr. Schlagdenhauffen, Danain 13. — Hilgard, E. W., Vegetation 15. — Holdefleiss, Thomasschlacken zur Düngung 15. — Holder, J., Oxydation von Benzol 12. — Kratschmer, Menge der Kohlensäure in der Menschenleber 15. — Kühn, B., Cyansäureäther 6. — Leresche, W., Einfl. des Kochsalzes auf die Acidität des Magensaftes 16. — Mills, Trockne Destillation 3. — Morley Gehalt von Feuchtigkeit, welche Schwefelsäure in einem Gase zurückläfst 4. — Norton, L. M., Oxydation von Benzol 12. — Schulze, E.', Stickstoffhaltige Bestandteile der Kürbiskeimlinge 14. — Serrant, E., Rosolen 12. — Smith, E. F. und W. S. Hoskinson, Elektrolyse der Molybdänlösungen 6. — Tschaplowitz, F., Pflanzenphysiologische Gesetze 1.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Damit keine Unterbrechung in der Zusendung erfolge, wird um gef. umgehende Bestellung für den neuen Jahrgang ersucht.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 2. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Januar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

F. M. Raoult, *Anwendung der Kryoskopie zur Bestimmung des Molekulargewichts.* Die molekulare Erstarrungspunkterniedrigung T einer gelösten Substanz erhält man, wie bekannt, indem man das Molekulargewicht M derselben mit dem Erniedrigungskoeffizienten A für das angewendete Lösungsmittel multipliziert. Man hat demnach:

$$M = \frac{T}{A} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1.)$$

Den Erniedrigungskoeffizient A erhält man in jedem besonderen Falle, indem man die Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch das Gewicht der Substanz, welches in 100 g der Lösung enthalten ist, dividiert. Diese Gröfse kann, wie der Vf. früher gezeigt hat, mit grofser Genauigkeit bestimmt werden, vorausgesetzt, dafs die Erniedrigung des Erstarrungspunktes mehr als 0,50° C. beträgt. Was die molekulare Erniedrigung T betrifft, so variiert dieselbe mit der Natur des Lösungsmittels, welche aber für dasselbe bei Anwendung desselben Lösungsmittels für zahlreiche gut bestimmte Körpergruppen dieselbe ist; sie kann also wenigstens annähernd als bekannt vorausgesetzt werden. Hieraus folgt, dafs der angenäherte Wert des Molekulargewichts M einer gelösten Substanz aus der obigen Formel berechnet werden kann, so dafs dieselbe dazu dienen kann, zwischen zwei multiplen Molekulargewichten zu entscheiden. Der Vf. hat mehr als 250 verschiedene Verbindungen in dieser Weise untersucht und gute Resultate erhalten.

Im Folgenden macht er einige praktische Angaben über die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts einer in Wasser, in Essigsäure oder in Benzin löslichen Substanz.

Molekulargewicht der organischen Substanzen. Wenn das Lösungsmittel Wasser ist, so wird das Molekulargewicht M der gelösten organischen Substanz (vorausgesetzt, dafs dieselbe weder ein Salz noch ein Ammonium ist) durch die Formel:

$$M = \frac{19}{A} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2.)$$

ausgedrückt. Ist Essigsäure das Lösungsmittel, so gilt zur Bestimmung des Molekulargewichts M die Formel:

$$M = \frac{39}{A} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3.)$$

Und für Benzin endlich benutzt man zur Bestimmung des Molekulargewichts der Substanz, die weder ein Alkohol, noch ein Phenol, noch eine Säure sein darf, die Formel:

$$M = \frac{49}{A} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4.)$$

Es kommt häufig vor, dafs eine organische Substanz in mehr als einer dieser Flüssigkeiten löslich ist. Hierdurch ist ein Mittel für die Kontrolle gegeben, indem man das Molekulargewicht mit Hilfe zweier Lösungsmittel bestimmt. Stimmen beide Resultate nicht überein, so mufs das geringere Molekulargewicht angenommen werden.

Molekulargewicht wasserfreier, mineralischer Chloride. Viele derselben ($AsCl_3$, PCl_3, Sn_2Cl_4...) sind in Essigsäure oder in Benzin löslich. Für Essigsäure benutzt man die Formel (3) und für Benzin die Formel (4), ganz so wie für organische Substanzen.

Molekulargewicht mineralischer, in Wasser löslicher Verbindungen. Die Molekulargewichte der Säuren, der Basen und der Salze können direkt aus der Schmelzpunktserniedrigung, welche sie im Wasser hervorbringen, berechnet werden; es genügt in diesem Falle, die Gesetze in Anwendung zu bringen, welche der Vf. über die molekulare Erniedrigung dieser verschiedenen Verbindungen entwickelt hat. Aber es ist in diesem Falle einfacher, dieselben aus der Basizität der Säure und der Wertigkeit des Metalls zu berechnen.

Bestimmung der Basizität einer Säure. Bezeichnet man mit E das Gewicht eines neutralen Salzes, welches 1 Äq. Metall enthält (z. B. 29 g Kalium, 23 g Natrium etc.) und mit A den Erniedrigungskoeffizient eines in Wasser gelösten Salzes, so hat man:

$A \times E = 35$, wenn die Säure des Alkalisalzes einbasisch ist;
$A \times E = 20$, wenn die Säure des Alkalisalzes zweibasisch ist;
$A \times E = 15$, wenn die Säure des Alkalisalzes drei- oder vierbasisch ist.

Um hiernach die Basizität einer Säure zu bestimmen, stellt man von derselben ein neutrales Alkalisalz her, indem man sie mit Kali, Natron oder Ammoniak sättigt; dann bestimmt man den Erniedrigungskoeffizienten A des in Wasser gelösten Salzes, und endlich berechnet man den Wert des Produktes $A \times E$. Jenachdem sich dasselbe dem Wert 35, oder 15 oder 20 nähert, ergiebt sich, dafs die Säure einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch ist.

Bestimmung der Wertigkeit eines Metalls. Bezeichnet man mit E das Gewicht eines metallischen Nitrates, welches 1 Äq. Säure enthält, so hat man:

$A \times E = 35$, wenn das Metall des Nitrates einatomig ist;
$A \times E = 22{,}5$, wenn das Metall des Nitrates zweiatomig ist;
$A \times E < 22{,}5$, wenn das Metall des Nitrates mehratomig ist.

Man bestimmt nun den Erniedrigungskoeffizient A des in Wasser gelösten Nitrates und berechnet den Wert des Produktes $A \times E$; je nachdem letzterer näher an 35 oder 22,5 steht, ist das Metall einwertig oder nicht. Hierbei können auch statt der Nitrate die Chloride angewendet werden, wobei die obigen Ziffern geltend bleiben.

Die Basizität der Säuren und die Wertigkeit der Metalle können ebenfalls aus der Erstarrungspunktserniedrigung berechnet werden, welche durch die Äther, resp. die betreffenden metallorganischen Radikale in Essigsäure oder in Benzin hervorgebracht wird.

Man sieht hieraus, dafs die kryoskopische Methode, das Molekulargewicht irgend eines Körpers zu bestimmen gestattet, sobald der Körper selbst oder eine seiner Verbindungen oder Substitutionsderivate in Wasser, in Essigsäure oder in Benzin löslich ist. Die Methode ist demnach ganz allgemein; zugleich ist sie sehr sicher, weil sich in den meisten Fällen die Angaben durch mehrere Versuche verifizieren lassen. (C. r. **101.** 1056—58. [23.*] Nov. 1885.)

Luginin, *Verbrennungswärme einiger organischer Substanzen der fetten Reihe. 1. Paraldehyd,* gebildet durch Kombination von 3 Mol. C_2H_4O. Es ist sehr schwer, diese Substanz in reinem Zustande zu erhalten; bei der Destillation zersetzt sie sich teilweise in Aldehyd. Aus 500 g Paraldehyd erhielt der Vf. durch öfters wiederholtes Abkühlen in Eis ein Produkt, dessen Schmelzpunkt $+10{,}3°$, und dessen Dichte 0,9982 betrug. Dasselbe entwickelte bei der Verbrennung von 1 g 6154,3 cal. Ein anderes Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen 10 und 10,6° lag und das die Dichte 0,999 besafs, gab 6166,5 cal. Der Vf. nimmt im Mittel 6160,4 cal an, und hieraus berechnet sich für 1 Mol:

$C_6H_{12}O_3$ flüssig $+$ 15O Gas $=$ $6CO_2$ Gas $+$ $6H_2O$ flüssig $=$ 813 172,8 cal.

Nun geben 3 Mol. Aldehyd in flüssigem Zustande bei der Verbrennung $3 \times 280\,000 = 840\,000$ cal; also $+$ 26827 cal mehr, als 1 Mol. Paraldehyd.

2. *Normale Propionsäure und Propionaldehyd.* 1 g reine Propionsäure entwickelte 4957,8 cal, also 1 Mol.:

$C_3H_6O_2$ flüssig $+$ 7O Gas $=$ $3CO_2$ Gas $+$ $3H_2O$ flüssig $=$ 366 877,2 cal.

UNIVERSITY CALIFORNIA

1 g Propionsäureanhydrid gab 5746,8 cal, also für 1 Mol.:

$$C_6H_{10}O_3 \text{ flüssig} + 14 O \text{ Gas} = 6CO_2 \text{ Gas} + 5H_2O \text{ flüssig} = 747\,084 \text{ cal.}$$

Hieraus folgt, daſs bei der Reaktion:

$$C_6H_{10}O_3 + H_2O = 2C_3H_6O_2 \ldots\ldots 9330 \text{ cal}$$

entwickelt werden.

3. *Aldol.* Der Vf. hat Aldol aus einem Gemenge von Aldehyd, Paraldehyd und Methaldehyd dargestellt. Man erhielt durch Verbrennung von 1 g: 6214,3 cal, also für 1 Mol.:

$$C_4H_8O_2 \text{ flüssig} + 10 O \text{ Gas} = 4CO_2 \text{ Gas} + 4H_2O \text{ flüssig} = 546\,858{,}4 \text{ cal.}$$

Da nun bei der Verbrennung von 2 Mol. Aldehyd in flüssigem Zustande 560 000 cal entwickelt werden, so folgt, daſs durch Verbindung von 2 Mol. Aldehyd zu Aldol + 13142 cal entwickelt werden. Der Aldol ist isomer mit der Buttersäure, aber von verschiedener chemischer Funktion. Dementsprechend besteht auch eine groſse Differenz in den Verbindungswärmen:

546 858,4 cal für Aldol und 517 779 cal

für Isobuttersäure. (C. r. **101.** 1061—64. [23.*] Nov. 1885.)

3. Anorganische Chemie.

A. Joly, *Untersuchungen über die Unterphosphorsäure.* Durch seine Untersuchungen über die Verbindungen der arsenigen und der Arsensäure (**85.** 474), welche unter anderem zur Kenntnis der Unterarsensäure AsO_4Aq oder $AsO_3.AsO_5Aq$ führten, ist der Vf. zu einer analogen Untersuchung der Verbindungen der Phosphorsäure veranlaſst worden. Bekanntlich ist die durch langsame Verbrennung von Phosphor an feuchter Luft entstehende Flüssigkeit, welche Pelletier *phosphatische Säure* genannt hat, von Dulong als ein Gemenge von phosphoriger und von Phosphorsäure betrachtet worden, und Salzer hat später (1877) die Existenz einer *Unterphosphorsäure* $PO_4.2HO$ oder $P_2O_8.4HO$ darin angenommen. Der Vf. hat bei einer Wiederaufnahme dieser Untersuchungen die letztere Angabe durchaus bestätigt gefunden.

Er hat eine gröſsere Menge der sogenannten phosphatischen Säure dargestellt, indem er dabei im allgemeinen nach Salzer's Angaben verfuhr. In einen Ballon von 150 ccm Inhalt mit weitem Hals brachte er zwei Stangen Phosphor von 1 cm Durchmesser und 7 cm Länge, so daſs dieselben sich kreuzten, und brachte dann eine solche Menge Gas hinein, daſs beide Stangen mit ihren unteren Hälften bis über den Kreuzungspunkt davon bedeckt waren und nur 1—2 cm darüber hinaus ragten. In dieser Weise wurde eine gröſsere Zahl solcher Ballons präpariert und zu je 15 in eine groſse Krystallisationsschale gesetzt, mit Wasser umgossen und in einem Keller längere Zeit stehen gelassen. Im Sommer bei einer Temperatur von 15° geht die Oxydation rasch von statten, und nach Ablauf von 48 Stunden waren die aus dem Wasser ragenden Enden der Stangen vollständig oxydiert. Im Winter bei einer Temperatur von 8° trat dieser Erfolg erst nach drei oder vier Tagen ein. Die saure Flüssigkeit wurde abgegossen, eine neue Menge Wasser eingegossen und der Versuch bis zur vollständigen Oxydation des Phosphors fortgesetzt. Unter Anwendung von 45 solcher Ballons konnte man mit 700—800 g Phosphor arbeiten und nach 48 Stunden 70—80 g Säure gewinnen.

Salzer goſs dann die saure Flüssigkeit in eine gesättigte Lösung von Natriumacetat und erhielt einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus dem in kaltem Wasser wenig löslichen Salze $NaO.HO.PO_4 + 6HO$ bestand. Dieses Verfahren ist unsicher, und der Vf. hat deshalb ein anderes angewendet, wodurch es ihm gelang, ohne Schwierigkeit 2 kg Natriumhypophosphat darzustellen. Das Säuregemenge wurde nochmals zum Sieden erhitzt und allmählich mit trocknem, kohlensaurem Natron gesättigt, bis einige Tropfen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit Orange Nr. 3 nicht mehr röteten; hierauf konzentrierte man auf zwei Drittel des Volums und erhielt durch Abkühlung das krystallinische Hypophosphat; das Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen, in einer kleinen Menge siedendem Wasser gelöst und scheidet sich beim Abkühlen in prächtigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen aus, welche alle Eigenschaften des von Salzer beschriebenen Salzes besaſsen; seine Lösung fällt Silbernitrat weiſs, der Niederschlag löst sich in warmer verdünnter Säure und krystallisiert beim Abkühlen wieder aus ($2AgO.PO_4$). Er verliert leicht seine 6 Äq. Krystallwasser bei 110° und wandelt sich in Glühhitze in Natriummetaphosphat um unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher mit bleicher Flamme brennt.

Phosphorsäure und phosphorige Säure wurden nach Zusatz von einigen Tropfen Orange Nr. 3 durch 1 Äq. Natron neutralisiert.

SALZER hat fünf Natronsalze der Unterphosphorsäure beschrieben, wovon zwei besonders leicht darzustellen sind: Das Dinatriumsalz $2NaOPO_4 + 10HO$ und das Sesquinatriumsalz $3NaO.HO.2PO_4 + 18HO$. Das erste reagiert wie freies Alkali auf Phenolphtaleïn, die verdünnte Lösung des zweiten färbt dieses Reagens blaſsviolett. Wenn man zu einer mit Phtaleïn versetzten sauren Lösung von Hypophosphat tropfenweise eine titrierte Lösung von kaustischem Natron setzt, so bleibt die Flüssigkeit zuerst farblos und färbt sich dann schwach violett; sobald das Gewicht des zugesetzten Natrons gleich der Hälfte des in dem sauren Salze enthaltenen ist; die Färbung wird in dem Maſse deutlicher, als man mit dem Alkalizusatz fortfährt, und geht zuletzt in intensives Rot über, wenn man das Gewicht des Natrons verdoppelt hat. Die Unterphosphorsäure zeigt also dem Orange Nr. 3 und dem Phenolphtaleïn gegenüber einen verschiedenen Sättigungszustand an, gerade wie die Phosphorsäure und die phosphorige Säure; von letzterer unterscheidet sie sich aber, insofern es bei ihr möglich ist, noch einen dritten Zwischenzustande zu fixieren, welcher der Bildung eines Sesquihypophosphates entspricht. (Cr. r. **101.** 1058—61. [23.*] Nov. 1885.)

4. Organische Chemie.

Albert Colson und **Henri Gautier**, *Über eine neue Chlorierungsmethode.* Die Vff. zeigen durch diese Untersuchungen: 1. daſs man durch Phosphorsuperchlorid in die Homologen des Benzols eine bestimmte Quantität Chlor einführen kann und 2., daſs das aus dem Phosphorperchlorid entwickelte Chlor auf den Benzolwasserstoff erst dann wirkt, nachdem die Seitenketten substituiert sind. Dieses Resultat ist ziemlich unerwartet, da aus den Versuchen von MERZ und seinen Schülern hervorgeht, daſs der Wasserstoff des Benzolkerns leicht durch Chlor ersetzt wird, wenn man gewisse aromatische Verbindungen durch die Perchloride des Phosphors und Antimons angreift. (C. r. **101.** 1064—1066. [23.*] Nov. 1885.)

C. Fahlberg, *Über Saccharin.* Nach einem Bericht von A. STUTZER in der deutsch-amerikanischen Apothekerzeitung (1885. Nr. 14). Dieser erste, auf synthetischem Wege aus dem Steinkohlenteer (Toluol) dargestellte Süſsstoff ist kein Kohlehydrat, sondern ein Benzoesäurederivat, und zwar *Anhydroorthosulfaminbenzoesäure* $= C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. Entdecker des Saccharins ist C. FAHLBERG aus New-York. Dieser Süſsstoff ist weiſs, krystallinisch, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leichter löslich, krystallisiert daher aus der heiſsen Lösung gut aus — 1 Tl. löst sich in 500 Tln. destilliertem Wasser von + 15° C. — Das Saccharin schmeckt selbst in starker Verdünnung, z. B. 1 : 10 000, noch intensiv süſs und hat einen mandelartigen nicht unangenehmen Beigeschmack.

Die vom Vf. mit genanntem Körper ausgeführten Versuche geben zuerst über die Wirkung desselben auf die Verdauung der Proteïnstoffe durch Magensaft Aufschluſs. Es wurde aus den Schleimhäuten frischer Schweinemagen pepsinhaltiger Magensaft mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 0,25 p. c. bereitet. In je 50 ccm der Flüssigkeit war das aus dem hundertsten Teile des Magens erhaltene Pepsin gelöst. Zu Vorversuchen diente feingemahlener, sogenannter „Kokoskuchen“, bestehend aus Kokosnüssen, welche durch Pressen vom gröſsten Teile ihres fetten Öles befreit waren. Diese Kokoskuchen, die ein häufig gebrauchtes proteïnhaltiges Futtermittel bilden, wurden deshalb zur vorläufigen Orientierung gewählt, weil die mit Kokoskuchen durch Einwirkung derselben auf Magensaft erhaltenen Flüssigkeiten sich schnell filtrieren lassen, und diese Versuche in kurzer Zeit brauchbare Resultate liefern. Die späteren, eigentlichen Versuche sind mit Brot ausgeführt. Stets wurde eine bestimmte Magensaftmenge zwei Stunden lang bei + 40° C. auf eine abgewogene Menge des Untersuchungsobjektes einwirken gelassen, nachdem vorher der Proteïngehalt des letzteren ermittelt war, und nach der Einwirkung konstatiert, wieviel von dem Proteïn (N × 6,25) innerhalb zwei Stunden unlöslich und unverdaut geblieben. Bei einigen Versuchen ist mit wechselnden Quantitäten Pepsinlösung (Magensaft) gearbeitet worden, da gehofft wurde, daſs bei wenig vorhandenem Pepsin die eventuell schädlichen Einflüsse des zugesetzten Saccharins schärfer hervortreten würden, und wurde daher dieser Magensaft teils unverdünnt, teils mit 50 oder mit 75 p. c. Wasser verdünnt benutzt. Dem zugesetzten Wasser waren stets 0,25 p. c. Chlorwasserstoff beigegeben, um an diesem während der Verdauung keinen Mangel zu haben.

Das Resultat der Versuche ergab, daſs dieser Süſsstoff bei der Verdauung entweder gar keine oder (da er nur in einer Konzentrierung mit anderen Nahrungsstoffen wie 1 : 1000

gemengt verwendet wird) eine kaum merklich günstige Einwirkung auf die Verdauung ausübt und daher in dieser Richtung als „nicht schädlich" bezeichnet werden muſs.

Durch weitere Versuche ist auch die Wirkung des Saccharins auf die Umwandlung von Stärkemehl in Zucker durch Diastase klargelegt worden.

Diese Versuche sind bei + 65° C. mit frisch bereitetem Malzauszuge vom spez. Gew. = 1,0158 ausgeführt worden, wozu eine Stärkemehllösung von 1:20 benutzt wurde. Als Erkennungsmittel der Umwandlung des Stärkemehls diente Jodlösung, und zwar ergaben eine Anzahl übereinstimmender Versuche, daſs 0,1 g Stärkemehl (= 20 ccm der Lösung) durch 25 ccm der Diastaselösung in 25 Minuten umgewandelt wurde. Durch Zusatz von 0,1 g Saccharin war nach 50 Minuten, also der doppelten Zeitdauer, noch starke Jodreaktion zu beobachten, während bei einer Mischung von 0,1 g Saccharin mit 1,0 g Zucker in 50 Minuten die Umwandlung des Stärkemehls durch Diastase erfolgt war. Offenbar schwächte unter diesen Verhältnissen der Zucker die hindernde Wirkung des Saccharins auf Diastase wesentlich ab. Weitere Versuche in dieser Richtung ergaben, daſs das Saccharin bei einem Gehalte von 0,04—0,16 g in 100 ccm Flüssigkeit und gleichzeitiger Gegenwart von Zucker auffallender Weise die diastatische Wirkung der Malzlösung beschleunigt und daher sehr günstig wirkt.

Um die Frage: „Welchen Einfluſs übt Saccharin auf das Allgemeinbefinden des lebenden tierischen Organismus aus?" zu beantworten, wurden zunächst an Kaninchen und dann an Hunden Versuche angestellt, aus welchen gefolgert werden kann, daſs ein Zusatz von 0,01—0,1 g Saccharin pro Mahlzeit keinen schädlichen Einfluſs auf das Allgemeinbefinden ausüben kann.

Zur Prüfung des Saccharins auf seine fäulniswidrigen Eigenschaften wurde eine dünne Fleischpeptonlösung verwendet. Wenn auch zuerkannt wird, daſs es den Wirkungen der Salicylsäure und des Thymols nicht nahekommt, so dürfte es doch einige Zeit seine schwache Wirkung bemerkbar machen. Immerhin kann eine geringe Beimengung von Salicylsäure die Fäulnis ganz verhüten.

Dieser Süſsstoff wirkt auch noch auf Zuckerlösungen ein und macht ihn diese Eigenschaft für die Zuckerbäckerei und Likörfabrikation, und zwar als Zusatzmittel zu gewöhnlichem Zucker geeignet. Er ersetzt entweder den Zucker oder verleiht dem Stärkezucker mehr Süſskraft. Die Versuche des Saccharins mit Stärkezucker ergaben, daſs ersteres auf dünne Zuckerlösungen konservierend, und zwar im höheren Grade als Thymol und fast gleich mit Salicylsäure wirkt. Ähnliches wurde bei Rohrzucker konstatiert. Es erscheint somit Fahlberg's Saccharin ein unbedenklicher Zusatz zu Nahrungs- und Genuſsmitteln zu sein, und empfiehlt Stutzer dasselbe für die Zuckerbäckerei, Likörfabrikation, für Pulver, Pastillen und andere Arzneien als intensiven Süſsstoff, sowie als Versüſsungsmittel für die Nahrung der Diabetiker. (Rep. anal. Chem. **5**. 391—92.)

G. Vulpius, *Über die geringe Haltbarkeit der Lösungen salicylsaurer Salze.* Als seiner Zeit die antiseptischen und antifermentativen Eigenschaften der Salicylsäure bekannt wurden, trug man sich vielfach mit der Hoffnung, daſs von diesen Eigenschaften auch den Salzen dieser Säure etwas zu Gute kommen, ein salicylsaures Salz in Lösung weniger zur Zersetzung geneigt sein würde, als andere Salze gleicher Basen. Dieser Auffassung ist es neben dem Wunsche, Salze mit weniger energisch wirkender Säure zu verwenden, wohl zuzuschreiben gewesen, daſs eine verhältnismäſsig groſse Anzahl von Salicylaten in den Arzneischatz eingeführt wurde. Man hat aber auch längst erfahren, daſs die Erwartung besonderer Haltbarkeit ihrer Lösungen unberechtigt war. Gleichwohl werden da und dort solche noch vorgezogen. Unter diesen Umständen schien es einiges Interesse zu bieten, vergleichende Versuche betreffs der Haltbarkeit der Lösungen von Salicylaten und der entsprechenden Sulfate anzustellen. Es wurden dazu benutzt die einprozentigen wässerigen Lösungen der Salicylate und Sulfate, letztere sowohl für sich, als auch mit einem Zusatze von 1 pro Mille freier Salicylsäure. Es waren diese Salze diejenigen des Ammons, Kupfers, Zinks, ferner diejenigen von Atropin, Morphin, Physostigmin und Pilokarpin. Die mit freier Salicylsäure versetzten Sulfate zeigten sich nach 100 Tagen ausnahmslos völlig unverändert, die Lösungen der reinen Sulfate abgesehen von einer kaum merklich getrübten Probe ebenfalls, während nahezu alle Lösungen der Salicylate schon nach wenigen Wochen sich als verdorben erwiesen. Natürlich können ja für die arzneiliche Verwendung von Salicylaten andere unanfechtbare Gründe sprechen, wie z. B. erprobte günstigere Wirkung oder Luftbeständigkeit und gute Krystallisierbarkeit, ein Fall, welcher beim Physostigminsalz zutrifft, in bezug auf Haltbarkeit ihrer Lösung sind dieselben jedoch entschieden im Nachteil den Sulfaten gegenüber. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 794.)

Robert Herth, *Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton.* Die Hemialbumose läſst sich durch die Einwirkung von künstlichem Magensaft auf Fibrin darstellen. Nach Entfernung des Niederschlages, welcher bei der Neutralisation der Fibrinverdauungsflüssigkeit entsteht, wird die Hemialbumose durch Essigsäure und Koch-

salze niedergeschlagen. Fraktionierte Fällung, sowie Fraktionierung der ausgefällten Substanz durch successive Extraktion mit Alkohol von 70, 60 und 30 p. c. lieferte Präparate, welche in ihrem Verhalten zu Lösungs- und Fällungsmitteln, sowie in ihrer Wirkung auf polarisiertes Licht gewisse Differenzen zeigten. Diese Differenzen beruhten auf Verschiedenheiten des Säuregehaltes und konnten durch Ausgleichen derselben zum Verschwinden gebracht werden. Vf. nimmt im Gegensatz zu DANILEWSKI, KÜHNE und CHITTENDEN (**84**. 63. 181) an, dafs die Hemialbumose ein einheitlicher Körper sei; die Ausfällung derselben durch Essigsäure und Kochsalz beruht auf der Bildung einer in stärkeren Salzlösungen unlöslichen Säureverbindung, welche bei der Dialyse eine gewisse Menge Säure hartnäckig festhält. Der Minimalgehalt Säure, welcher eine solche Verbindung verlangt, um bei jedem Verhältnis in Wasser löslich zu sein, und aus dieser Lösung weder durch Blei-, noch Kupfer-, noch Silbersalze gefällt zu werden, wurde zu 1,8 p. c. der trocknen Substanz an Salzsäure, bezw. der äquivalenten Menge der Schwefelsäure oder Essigsäure bestimmt; die Menge Säure, welche unmittelbar bei der Fällung aufgenommen wird, zu 5,2—5,6 p. c. Dreiprozentige Lösung von Essigsäurehemialbumose mit 4,8 p. c. Essigsäure zeigte im WILD'schen Apparat eine Ablenkung von $(\alpha)_j = 69^{\circ}$. Um die Ausscheidung der Säurehemialbumose aus einer Lösung zu bewirken, mufs dieselbe 21 p. c. Chlornatrium enthalten. — Die charakteristische Eigenschaft des Chlornatrium-Säureniederschlages, in heifsem Wasser klare Lösungen zu bilden, die sich beim Abkühlen wieder trüben, beruht auf der Beeinflussung der Löslichkeit der Säurehemialbumose durch das Salz; sie kommt weder der rein wässerigen Lösung dieser letzteren, noch der Kochsalzlösung der reinen Hemialbumose zu. Bei einem Salzgehalt von über 6 p. c. tritt in der Wärme keine vollständige Aufhellung mehr ein. Wird eine saure Lösung von Hemialbuminose neutralisiert, so bleibt dieselbe klar, wenn der bei der Neutralisation entstehende Salzgehalt die Lösung seinerseits zu vermitteln im Stande ist, anderenfalls wird sie getrübt. Im ersteren Falle trübt sich die Lösung beim Verdünnen mit Wasser. Die Alkalien wirken lösend, indem sie sich wie die Säuren mit der Hemialbumose verbinden.

Reine Hemialbuminose wurde aus genau neutralisierten, säurearmen Lösungen dadurch gefällt, dafs man entweder das beim Neutralisieren entstandene Salz durch Dialyse oder durch Wasserzusatz beseitigt resp. verdünnt, oder dafs man die Lösung mit Chlornatrium sättigt. Die Fällung ist nie ganz vollständig. Die mit Wasser ausgewaschenen Niederschläge und die aus der im Dialysator zurückbleibende Lösung durch Alkohol erhaltene Fällung erwiesen sich bei der Elementaranalyse als nahe übereinstimmend. Die Präparate enthielten 0,7—1 p. c. Asche, 1,23 p. c. Schwefel und im Mittel 52,3 p. c. C., 6,8 p. c. H, 17,6 p. c. N. Diese drei letzteren Mittelzahlen (der bei 110—115° getrockneten Substanz erhalten) stimmen mit den von MALY für Fibrin bestimmten so nahe überein, dafs Vf. im Gegensatz zu KÜHNE und CHITTENDEN jede Spaltung und Wasseraufnahme beim Übergang der Albuminstoffe in Hemialbumose leugnet. Die von genannten Autoren und von JAC. G. OTTO (**84**, 196) gefundenen niedrigen Kohlenstoffpräparate erklären sich zum Teil dadurch, dafs eine Säureverbindung der Hemialbumose und nicht die reine Substanz analysiert worden sei. — Rein ausgefällte Hemialbumose ist in Wasser ebensowenig löslich, als coaguliertes Eiweifs; auch in Chlornatriumlösung löst sie sich nach erfolgter Ausfällung nicht wieder auf. (Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. Wien. III. Abtlg. **90** 14; Fortschr. d. Med. **3**. 725—727.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Dehérain und **Maquenne**, *Über die Respiration der Blätter im Dunkeln*. Alle Physiologen nehmen seit längerer Zeit an, dafs die Kohlensäuremenge, welche die Blätter im Dunkeln ausatmen, mit der Temperatur zunimmt. Die Vff. haben Versuche angestellt, um zu bestimmen, ob die Temperatur auch einen Einflufs auf das Verhältnis der produzierten Kohlensäure zum absorbierten Sauerstoff $\frac{CO_2}{O}$ ausübt. Die Versuche wurden bei 0° ausgeführt und ergaben, dafs durch Temperaturerhöhung das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ gröfser wird, wenigstens für eine gewisse Menge von Pflanzen. (C. r. **101**. 1020—1023 [16.] Nov. 1885.)

H. Joulie, *Fixation des atmosphärischen Stickstoffs im Ackerboden*. Die Untersuchungen BERTHELOT's (**85**. 904) über den gleichen Gegenstand veranlassen den Vf. zu folgenden Mitteilungen.

Es wurden Versuche in Glastöpfen ausgeführt, welche von unten her bis zu einer Höhe von 0,3 m vier seitliche Spalten hatten. Diese Töpfe standen in Krystallisations-

schalen, welche als Cuvetten dienten. Auf dem Boden jedes Topfes wurden 500 g zerstoſsenes Glas und darauf 1500 g mit Dünger vermischte und mit destilliertem Wasser angefeuchtete Erde gebracht, in welche man die betreffenden Pflanzen aussäete.

In die Krystallisationsschale wurde ammoniakfreies, destilliertes Wasser gebracht, welches durch die Kapillarität des zerstoſsenen Glases in die Töpfe drang und von der Erde aufgesogen wurde. Durch Ergänzung des täglich verdampfenden Wassers wurde das Niveau konstant erhalten.

Die Versuche wurden in einem Gewächshause, welches mit Glas bedeckt war, ausgeführt, in welchem vollkommen freier Luftzutritt herrschte. Nach Beendigung der Vegetation wurde die Ernte getrocknet und analysiert. Ebenso wurde auch der Boden getrocknet und analysiert, und hierdurch konnte leicht festgestellt werden, ob das Ganze an Stickstoff gewonnen oder verloren hatte. Bei zwei Versuchsreihen konnte eine sehr beträchtliche Zunahme des Stickstoffs nachgewiesen werden; die eine dieser Reihen wurde mit einem sandigen Thonboden von Dombe, die andere mit thonfreiem Sand von Fontainebleau ausgeführt. Die erste Reihe bestand aus 24 Töpfen mit zwölf verschiedenen Versuchsbedingungen und dauerte von 1883—1884. Im ersten Jahre wurde Buchweizen, im zweiten Raygras und Klee kultiviert. Die zweite Reihe bestand aus 20 Töpfen, mit verschiedenen Versuchsbedingungen. Sie ergab nur eine Ernte im Jahre 1884. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nummer	Erste Reihe. Erde von Dombe. Zwei Ernten: Buchweizen und Heu.		Zweite Reihe. Sand von Fontainebleau. Eine Ernte: Buchweizen.	
	Getrocknete Ernte. Per Topf.	Stickstoff, gewonnen oder verloren.	Getrocknete Ernte. Per Topf.	Stickstoff, gewonnen oder verloren.
	g	g	g	g
1	11,00	+ 0,4908	0,970	+ 0,0710
2	13,45	+ 0,5130	6,825	+ 0,0640
3	19,10	+ 0,5513	6,585	+ 0,0705
4	14,70	+ 0,6080	5,890	+ 0,1420
5	13,80	+ 0,8654	7,850	+ 0,0770
6	14,42	+ 0,2276	7,612	+ 0,1665
7	8,80	+ 0,2760	6,425	+ 0,1130
8	11,35	+ 0,1674	5,600	+ 0,0025
9	14,85	+ 0,2649	4,572	+ 0,1520
10	17,95	+ 0,3554	1,225	— 0,1075
11	12,80	— 0,0136		
12	15,65	+ 0,1374		

Fast bei allen Versuchen zeigt sich ein Gewinn an Stickstoff, dessen Gröſse zwischen ziemlich weiten Grenzen schwankt, und der im günstigsten Falle 0,865 g per Topf, oder 0,577 g per Kilogramm betrug. Da die Erdschicht in den Töpfen ungefähr eine Höhe von 0,10 m hatte, so würde sich hieraus für die Fläche eines Hektars, also etwa für 1000 Tonnen Erde eine Fixation von 1144 kg Stickstoff berechnen. Berücksichtigt man nur die Oberfläche und nicht das Gewicht der Erde, so ergiebt sich immer noch ein Zuwachs von 432 kg, da die Oberfläche eines jeden Topfes ungefähr 0,02 qm betrug.

Diese sehr bedeutende Fixation von Stickstoff kann nach dem Vf. weder den Staubteilchen der Luft, noch den Stickstoffverbindungen derselben zugeschrieben werden, da diese Bedingungen für alle Töpfe die gleichen waren, während doch, wie der Versuch zeigt, die Stickstoffaufnahme auſserordentlich verschieden und in zwei Fällen sogar negativ ausgefallen ist. Man muſs sie also, nach des Vfs. Ansicht, auf den freien Stickstoff der Luft zurückführen. (C. r. **101**. 1008—1009. [16.*] Nov. 1885.)

Richard Maly und **Friedrich Emich**, *Über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiſs und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen.*

Friedrich Emich, *Über das Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton.* Der Niederschlag, welchen Galle im sauren Magenchymus hervorbringt, ist seit Plattner öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen. Brücke unterschied darin feine Tröpfchen, im wesentlichen aus Gallensäuren bestehend und ein dichteres Koagulum, von Eiweiſskörpern gebildet. In den Versuchen von Hammarsten (Pflüger's Arch. 1870. 53) trat ein Niederschlag in der Regel nur bei Anwesenheit von Eiweiſs auf, während die von manchen Autoren angenommene Fällung von Pepton durch Galle unvollständig erfolgte.

Schiff empfahl stark angesäuerte und filtrierte Rindsgalle als Reagens auf gelöste Albuminstoffe, dessen große Empfindlichkeit Moriggia und Battistini hervorhoben.

Vff. experimentierten mit Lösungen von reinen Rindsgallensäuren, welche zu Hühnereiweiß oder zu einprozentigen Lösungen von Pepton gemischt wurden. Pepton und ebenso Propepton wurden nicht gefällt. Die verdünnten Lösungen geben allerdings (gleich Chlornatriumlösungen) mit Taurocholsäure eine milchige, tröpfchenförmige Trübung; diese enthielt aber kein Pepton, sondern bestand aus einer Taurocholsäure und löste sich leicht in Natriumcarbonat, Seifen, gallensauren Salzen, auch in Blutserum. Von der schwer löslichen Glycocholsäure lassen sich nur sehr verdünnte wässerige Lösungen herstellen, welche durch Pepton nicht mehr getrübt werden. Eiweiß wird durch Glycocholsäure nicht oder nur unvollständig gefällt, dagegen giebt es selbst in sehr verdünnter, mit 1 p. c. Taurocholsäure, resp. durch Salzsäure oder Essigsäure angesäuerter Lösung von taurocholsaurem Natron eine in schweren Flocken ausfallende Verbindung, aus welcher die Taurocholsäure durch Alkohol schwer ausgezogen werden kann. Diese Ausfällung ist vollständiger, als die übliche Abscheidung des Eiweißes durch Kochen mit Essigsäure und Chlornatrium, denn die filtrierte Flüssigkeit giebt mit den empfindlichsten Eiweißreagenzien (Gerbsäure, Phosphorwolframsäure) keine Trübung mehr. Die Taurocholsäure ist also ein Trennungsmittel für Eiweiß und Peptone. Im Darmkanal fällt die Galle demnach die nicht peptonisierten Eiweißkörper, soweit die Reaktion sauer bleibt, ein Umstand, der nach Maly die Resorption der gebildeten Peptone befördert.

Die Fällbarkeit des Leimes durch angesäuerte Galle ist seit Almgvist bekannt. Emich führt dieselbe auf die Taurocholsäure der Galle zurück; die Glycocholsäure ist ohne Wirkung. Die Fällungen enthalten eine große, aber nicht konstante Menge Taurocholsäure, welche denselben nicht vollständig entzogen werden kann. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben wurden ähnlich denen der Eiweißfällungen gefunden. Leimpepton (durch Erhitzen von Gelatine mit Wasser auf 120°, Dialysieren gegen Chloroformwasser und Eindampfen des Diffusats erhalten) scheint in reinem Zustande durch Taurocholsäure nicht gefällt zu werden.

Den Gallensäuren, besonders der Taurocholsäure, kommen antiseptische und antifermentative Wirkungen zu, welche in manchen Fällen wenig hinter denjenigen der Salicylsäure oder des Phenols zurückbleiben. Die Fäulnis von Fleischwasser wird durch 0,2 p. c. Taurocholsäurelösung, resp. Glycocholsäuresuspension verhindert. Auch Cholsäure wirkt antiseptisch, aber nicht Taurin; letzteres wird selbst nur schwer durch die Fäulnis zerlegt. Die Fäulnis von Pankreas wird durch 0,5 p. c. Taurocholsäure verhindert, durch 2 p. c. Glycocholsäure dagegen nur verzögert. Harn, mit 1 p. c. Gallensäure versetzt, hält sich zwei bis drei Wochen lang unverändert. Die Milchsäuregärung von Milchzuckerlösung (3 p. c.) unter Einfluß von Magenschleimhaut wird durch Glycocholsäure zwar sehr beeinträchtigt, aber nicht verhindert; 0,25 p. c. Taurocholsäure verhindert dieselbe. Die alkoholische Gärung des Traubenzuckers wird bei Anwendung von 0,5 g Hefe durch 0,5 p. c. Taurocholsäure (0,2 g) völlig aufgehoben. 0,2 p. c. Taurocholsäure verhinderte die Pepsinverdauung, 1 p. c. Glycocholsäure war ohne Einfluß. Die saccharifizierende Wirkung des Speichels auf Stärke wurde durch 0,2 p. c. Taurocholsäure, sowie durch 1 p. c. Glycocholsäure verhindert, die Emulsinwirkung auf Amygdalin durch 0,5 p. c. Taurocholsäure, nicht aber durch 1 p. c. Glycocholsäure. Die Trypsinwirkung auf Stärke wurde durch 0,1 p. c. Tauro- oder Glycocholsäure in gleicher Weise aufgehoben. Die Gallensäuren der Menschengallen wirkten, wie die der Ochsengalle. (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. **87.** Abtlg. III. 15—22; Fortschr. d. Med. **3.** 634—36.)

Frank S. Sutton, *Die Einführung von Arsen nach dem Tode.* Zur Entscheidung der Frage, ob das nach dem Tode dem Körper beigebrachte Arsenik sich auch bis in das Gehirn verbreite, wurde einigen durch Chloroform getöteten Hunden arsenige Säure in den Magen eingeführt und die Leichname alsdann verscharrt. Nachdem die Körper einige Zeit (drei Tage bis drei Monate lang) begraben gewesen waren, wurden dieselben exhumiert und die einzelnen Organe auf Arsenik untersucht. Es fand sich sowohl in der Leber, in den Nieren, als auch im Gehirne das Gift vor; das meiste Arsen war in dem Gehirne desjenigen Kadavers vorhanden, welcher am längsten in der Erde gelegen hatte. In dem Rückenmarke des Hundes, welcher drei Tage in der Erde gelegen hatte, fanden sich ebenfalls Spuren von Arsen vor. (Amer. Chem. Journ. **7.** 75—78. Juli.)

E. Salkowski, *Zur Kenntnis des Giftes der Miesmuschel (Mytilus edulis).* Mitte Oktober ereigneten sich in Wilhelmshaven eine Reihe von Vergiftungen infolge des Genusses von Miesmuscheln, welche zum teil tötlich verliefen. Vf. untersuchte eine Anzahl Muscheln von notorisch derselben Provenienz, indem dieselben (170 g feucht) in 95 prozentigen Alkohol gelegt wurden; am nächsten Tage wurden aus den Muscheln, welche sich inzwischen geöffnet hatten, die Weichteile herauspräpariert, mit Sand verrieben und der erhaltene Brei mit dem schon vorher benutzten Alkohol ausgekocht. Das Gewicht

der Muschelschalen betrug 69 g, somit das der Weichteile rund 100 g. Der erhaltene alkoholische Auszug war intensiv gelbbraun, mit einem Stich ins Grünliche gefärbt, sein Volum betrug nach Zusatz von etwas Alkohol zur Abrundung 800 ccm. Somit entsprachen 8 ccm 1 g Muschelsubstanz oder 1 ccm des Auszuges 0,125 g Muschelsubstauz. (Auszug A.)

Die von der ersten Alkoholextraktion zurückgebliebene Masse wurde wieder mit relativ grofsen Quantitäten Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert, filtriert und das Volum des Filtrates auf 800 ccm ergänzt. (Auszug B.) Der nunmehr gebliebene Rückstand wurde mit schwach salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug „C“, welcher schwach grasgrün gefärbt war, gleichfalls auf 800 ccm gebracht.

Nunmehr wurde der Alkohol aus dem rückständigen Pulver durch Liegenlassen an der Luft möglichst entfernt, das Pulver verrieben und mit Wasser wiederholt ausgekocht. Der reichlich Glycogen enthaltende Auszug „D“ wurde auf 100 ccm eingedampft.

Nach den an Tieren angestellten Versuchen genügen 0,0055 g des Trockenrückstandes der aus dem Alkoholauszuge A hergestellten wässerigen Lösung zur Tötung eines Kaninchens von etwa 900 g Körpergewicht. Zieht man in Betracht, dafs von diesem Trockenrückstande jedenfalls ein ansehnlicher Teil durchaus indifferenter Natur ist, so ergiebt sich, dafs das „Muschelgift“ zu den stärksten Giften gehört, welche wir kennen. Die Dosis toxica und Dosis letalis liegen einander bei Warmblütern offenbar sehr nahe, wenigstens wenn die ganze Quantität der wirksamen Substanz auf einmal, d. h. in sehr kurzer Zeit resorbiert wird. Der Alkoholauszug B enthielt noch nicht $^1/_{12}$ soviel toxischer Substanz, wie der Auszug A, dagegen ist der dritte saure Alkoholauszug unzweifelhaft stärker wirksam: die zehnfache Dosis, entsprechend 1,25 g Muschel hatte eine sehr akute Wirkung, die übrigens in den Erscheinungen etwas abwich. Am wenigsten wirksam erwies sich der vierte wässerige Auszug: 1,6 ccm desselben, entsprechend ebensoviel Gramm Muschel, hatte keine Wirkung, die Dosis von 10 ccm = 10 g Muschel eine sehr akute Wirkung. Man kann sich durch einen Versuch leicht überzeugen, dafs auch wässerige Abkochungen, direkt aus den zerkleinerten Muscheln hergestellt, eine sehr intensive Wirkung äufsern.

Die wässerige, sauer reagierende Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand etwa sieben Minuten auf 110° erhitzt, büfste, nach Versuchen an Fröschen, an Wirksamkeit nicht merklich ein, dagegen wurden intensiv giftige wässerige Lösungen unwirksam, sobald man sie auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron zur Trockne dampfte.

Was nun die Versuche zur näheren Isolierung der giftigen Substanz anbetrifft, so war die Reindarstellung derselben wegen der geringen zu Gebote stehenden Quantität vorläufig nicht durchzuführen.

Der erste Alkoholauszug enthielt im ganzen 6,496 g organische Substanz, wovon vielleicht nicht der zehnte Teil der giftigen Substanz angehörte. Aus diesem Auszuge wurde eine Platinchloridverbindung gewonnen, welche sich nur zum Teil in heifsem Wasser löste. Die durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösungen erwiesen sich gänzlich unwirksam, mithin bildet die wirksame Substanz keine in Alkoholäther unlösliche Platinverbindung. Aus der von der Platinchloridfällung abfiltrierten Lösung krystallisierten nur anorganische Salze aus; mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit etc., erwies sich die sirupöse Lösung noch wirksam.

Die toxische Substanz geht mit Wasserdämpfen, selbst nicht aus einer alkalisierten Lösung, über, sie wird aber, wie oben schon erwähnt, durch Kochen mit Alkalicarbonat zersetzt. Es handelt sich dabei in der That um eine Einwirkung des Alkalis auf das Gift, nicht um eine etwaige Wirkung des kohlensauren Natrons als Gegengift im Körper, denn Zusatz von Natriumcarbonat in der Kälte vermindert die Giftigkeit wirksamer Lösungen nicht, und Neutralisieren der entgifteten Lösungen mit Salzsäure macht sie nicht wieder wirksam. Es genügt schon das Kochen mit einer relativ kleinen Menge kohlensauren Natrons, um die aus den giftigen Muscheln hergestellten Dekokte zu entgiften. Auch das Kochen der Muscheln, selbst unter Zusatz von kohlensaurem Natron, setzt die Giftigkeit derselben ganz erheblich herab und kann unter Umständen dieselbe ganz aufheben.

Das Bild der Vergiftungserscheinungen durch Miesmuscheln ist derjenigen der Curarevergiftung sehr ähnlich. Die giftigen Muscheln erteilten dem Alkohol, in den sie gelegt waren, eine weit stärkere goldgelbe Farbe, als die ungiftigen; mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure erhitzt, erschienen die giftigen Lösungen grasgrün, die ungiftigen äufserst schwach gefärbt, fast farblos. Selbstverständlich hat das Pigment an sich mit der toxischen Substanz nichts zu thun, aber es deutet auf den Ort hin, in welchen vermutlich das Gift entsteht, wobei es sehr nahe liegt, an die Leber zu denken, als das-

jenige Organ, welches in hervorragendem Grade an der Bildung von Pigmenten, namentlich mit Salpetersäure reagierenden, beteiligt ist.

Auch Muscheln von der Insel Wangeroog, also von einer durchaus unverdächtigen Stelle, erwiesen sich als giftig, wiewohl bedeutend schwächer; dagegen befanden sich unter den übersendeten Muscheln auch nichtgiftige, wenigstens solche, von denen 50 ccm alkoholischer Auszug auf Kaninchen keine Wirkung hatte. Ergäbe sich bei fortgesetzten Untersuchungen, daſs eine gewisse Giftigkeit eine weitverbreitete Erscheinung ist, so wäre damit für die Frage nach der Abstammung des Giftes ein ganz neuer Gesichtspunkt gewonnen. (Virchow's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. **102**. 578—92. Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts, Berlin.)

Charles Herscher, *Notiz über die Anwendung von Wasserdämpfen zur Desinfektion.* Bedingungen ihrer Wirksamkeit und Beobachtungen über die Verletzung der zu desinfizierenden Objekte. (Revue d'Hygiène. **7**. 731—43. 20. September 1885.)

E. Reichardt, *Bleiröhren zur Wasserleitung.* Mit der Überschrift *„Hygiène publique"* ist von A. Hamon eine Brochüre (Étude sur les eaux potables et le plomb. Paris 1881) erschienen über den Einfluſs des Wassers, und namentlich des Trinkwassers auf Bleiröhren, welche zur Verurteilung und gänzlichen Verwerfung der letzteren seitens des Verfassers des Werkes führt. Dem gegenüber betont Reichardt unter Hinweis auf eine früher von ihm veröffentlichte Abhandlung über denselben Gegenstand (**79**. 602), daſs Bleiröhren unter allen Umständen zu verwerfen sind als Material bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen, die nicht ununterbrochen mit Wasser gefüllt sind. Dieser Schluſs wird durch folgende Thatsachen gestützt. Von anderen Chemikern ausgeführte Untersuchungen hatten folgende Ergebnisse geliefert:

1 Tl. Blei wurde gelöst gefunden in:

I.	917 430	Tle.	II.	0	Tle.	Seinewasser	Gautier 1877.
I.	1 162 800	„	II.	2 083 300	„	Vannewasser	
	220 590 000	„				Moselwasser	Ritter
I.	769 240	„	II.	909 090	„	Seinewasser	Gautier.
	1 000 000	„				Dhuyswasser	

Bei dem ersten Versuche mit Seinewasser 1877 hatte das Wasser zwölf Tage in neuen Bleiröhren gestanden, bei dem zweiten fünfzehn Stunden, das Vannewasser hatte bei dem ersten Versuche vierzehn Tage, bei dem zweiten nur vierzehn Stunden im Bleirohre gestanden. Die zweite folgende Reihe Versuche betrafen Wasser der Seine und Dhuys, welches zehn Tage in neuen Bleiröhren gewesen war. Alte Bleiröhren gaben mehr ab. Das Wasser der Vanne enthielt dann nach zehntägiger Einwirkung 1 Tl. Blei in 220 590 Teilen. Die vom Vf. neuerdings bei Jenaer Leitungswasser ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate: Die Bleiröhre war vierzehn Tage mit Luft gefüllt und wurde dann erst Wasser durchgeleitet, das Blei sofort bestimmt und gefunden: 1. 1 Tl. Blei auf 7 320 700 Tle. Wasser; 2. in den darauf folgenden 5 l Wasser konnte Blei nur qualitativ erkannt werden. Nach mehrstündiger Ruhe der Leitung im Laboratorium wurden je 5 l Wasser entnommen und ergaben: 3. 1 Tl. Blei in 24 390 000 Tln. Wasser; 4) 1 Tl. Blei in 24 390 000 Tln. Wasser; 5. nach dem Kochen des Wassers enthielt das Filtrat kein Blei mehr, der Niederschlag ergab dagegen die gleiche Menge, wie 3. und 3.; 6. Wasser aus einer benachbarten Leitung gab keine bestimmbaren Mengen Blei, dagegen konnte es qualitativ noch erkannt werden; 7. Wasser aus der Leitung des Auditoriums entnommen gab nur qualitativ Blei und etwas Kupfer; 8. Wasser von einem stark salzhaltigen Pumpbrunnen von Leipzig, welcher eine Hausleitung speiste, und wo die Verteilung im Hause mit Bleiröhren geschieht, enthält nach zwölf Stunden Ruhe: 1 Tl. Blei in 6 944 400 Tln. Wasser; 9. die sofortige Entnahme von demselben Wasser lieſs qualitativ Blei und etwas Kupfer erkennen. Zwei Versuche aus der Wasserleitung von Altenburg, Hausleitung (das Wasser enthielt reichlich Calciumcarbonat gelöst), ergaben übereinstimmend: 10. und 11. 1 Tl. Blei in 16 203 500 Tln. Wasser. (D. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundsheitspfl. **17**. 565—75. Jena.)

E. Grahn, *Chemische Untersuchungen und Temperaturbeobachtungen des Leitungswassers verschiedener städtischer Versorgungen.* Es werden die Analysen und Beobachtungen aus nachfolgenden Städten mitgeteilt: Aachen, Augsburg, Bamberg, Bernburg, Bochum, Bonn, Braunschweig, Breslau, Brieg, Charlottenburg, Chemnitz, Crefeld, Danzig. Dortmund, Duisburg, Düsseldorf, Dresden, Elbing, Erfurt, Flensburg, Frankfurt a/O. und a/M., M.-Gladbach, Goslar, Greiz, Halle a/S., Hannover, Heidelberg, Homburg v. d. H., Iserlohn, Karlsruhe, Kassel, Kiel, Köln, Königsberg, Liegnitz, Lindau i. B., Leipzig, Lübben, Lübeck, Marburg, Mülheim a. d. R., Mühlhausen i. E. (Schluſs folgt.) (C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspflege. **4**. 261—77. 341—57.)

A. Baer, *Die Verunreinigungen des Trinkbranntweins, insbesondere in hygieinischer Beziehung.* (Vortrag, gehalten in der zweiten allgem. Versammlg. des deutschen Vereins gegen Mißbrauch geistiger Getränke zu Dresden am 29. Mai 1885.) (C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspfl. **4.** 278—324.)

Renk, *Bakterien und Grundwasser.* (Rep. anal. Chem. **5.** 367—74. München.)

G. Pouchet, *Instruktion, betreffend die Analyse der Trinkwässer.* Diese Instruktion war vom Vf. der medizinischen Fakultät und der Deputation für öffentliche Gesundheitspflege vorgelegt und nach einer Diskussion dem Handelsminister übermittelt worden; letzterer hat durch Dekret vom 30. Sept. 1884 bestimmt, daſs die Trinkwasseruntersuchungen für die Städte und Kommunen nach diesem Schema ausgeführt werden sollen. Die Instruktion zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Vorsichtsmaſsregeln für die *Entnahme der Proben* enthält. Diese Kautelen schlieſsen sich eng an die von Sutton in seinem Handbuche für die volumetrische Analyse gegebenen an. Der zweite Teil behandelt die *chemische Analyse.* Es wurden folgende Bestimmungen vorgeschrieben: *1. Bestimmung des Rückstandes.* Man wendet dazu wenigstens 1 l Wasser an und wägt nach vierstündigem Trocknen auf dem Wasserbade. Man ermittelt vorteilhaft die Nitrate in diesem Rückstande mit Hilfe der Eisensulfatreaktion. Der Rückstand von einem zweiten Liter Wasser wird allmählich zur Rotglut erhitzt und gewogen. Die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gewichte gestattet einen Rückschluſs auf organische und flüchtige Substanzen. In dem geglühten Rückstande kann man die Sulfate bestimmen. Die gefundene Schwefelsäure rechnet man auf Calciumsulfat um. Ein Wasser, welches im Liter mehr als 150—200 mg $CaSO_4$ enthält, muſs als Trinkwasser verworfen werden.

2. Bestimmung der Härte. Dieselbe geschieht mittels Seifenlösung. 100 g Marseiller-Seife werden in 1600 g 90 grädigen Alkohol in der Wärme gelöst und mit 1000 g destilliertem Wasser verdünnt. Diese Lösung stellt man auf eine Kalklösung, welche im Liter 0,25 g geschmolzenes Calciumchlorid (resp. auch eine Barytlösung mit 0,59 g Bariumnitrat im Liter) enthält. Man bedient sich zum Titrieren für die Seifenlösung einer Bürette, auf welcher die hydrotimetrischen Grade aufgezeichnet sind; der Teilstrich 22 entspricht 40 ccm obiger Chlorcalciumlösung. Zunächst bestimmt man die Härte des Wassers im natürlichen Zustande; dann fällt man aus einer zweiten Probe den Kalk mit Ammoniumoxalat (1 : 60) und titriert die vom Calciumoxalat abfiltrierte Lösung mit der Seifenlösung; eine dritte Probe wird gekocht und darauf die bleibende Härte ermittelt. Aus diesen Daten berechnet man die temporäre Härte, den Magnesiagehalt und die bleibende Härte, resp. 1. die Kohlensäure, 2. das Calciumcarbonat, 3. das Calciumsulfat und die anderen Calciumsalze (ohne das Carbonat), sowie die Magnesiumsalze. Die *Chlorbestimmung* führt man mit einem Liter Wasser aus, welches man auf 50 ccm eindampft. Das Titrieren geschieht nach Mohr mit Hilfe von Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator.

Zur Bestimmung der *organischen* Substanz versetzt man 100 ccm Wasser mit 3 ccm einer Natriumdichromatlösung (1 : 10) und 10 ccm einer Kaliumpermanganatlösung (50 cg $KMnO_4$ im Liter); darauf wird genau zehn Minuten gekocht, man läſst dann abkühlen und fügt 2 ccm reine Schwefelsäure und 5 ccm einer Ammoniumferrosulfatlösung, welche im Liter 20 g dieses Eisensalzes und 10 g reine Schwefelsäure enthält, hinzu. Schlieſslich wird die entfärbte Lösung mit dem Permanganat, dessen Titer für das Eisensalz bekannt ist, bis zur bleibenden Rötung zurücktitriert. Die verbrauchte Chamäleonlösung wird auf Sauerstoff, welcher zur Oxydation der im Wasser vorhandenen oxydablen Substanzen notwendig ist, in bekannter Weise umgerechnet. (Revue d'Hygiène. **7.** 701—16. 20. September 1885. Paris.)

8. Technische Chemie.

J. König. *Über die Fleischpeptone des Handels.* Zur Darstellung der Fleischpeptone (auch Fleischsolution, flüssiges Fleisch, Fluidmeat etc. genannt) sind verschiedene Methoden in Gebrauch:

1. Das Fleisch wird mit Magensaft unter Zufügung von etwas Salzsäure extrahiert. Die so erhaltenen *Fleischpeptone* (besser *Pepsinpeptone* zu nennen) halten sich nicht gut, besitzen aber einen aromatischen Geruch und angenehmen Geschmack.

2. *Pankreaspeptone.* Rindspankreas wird mit Glycerin und Wasser ausgezogen und der Auszug unter Zusatz von Soda auf die stickstoffhaltigen Substanzen bei Brutwärme einwirken gelassen (Stutzer, **85.** 403). Im Groſsen verwendet man zur Verdauung des Fleisches die Pankreasdrüse selbst. Da diese an sich wenig haltbar ist, sondern leicht in Zersetzung übergeht, und die Membran der Drüse und sonstige fremde Stoffe in den auf

diese Weise dargestellten Peptonen verbleiben, so sollen letztere weder so haltbar, noch so wohlriechend und wohlschmeckend sein, als die Pepsinpeptone.

3. *Fleischpeptone durch Pflanzenfermente gebildet.* Zu den verdauenden Pflanzenstoffen gehört das Papain der Carica Papaija und der Saft der Agave. Da jedoch die lösende Kraft des Papajasaftes eine sehr geringe ist und dabei keine Peptone gebildet werden, ferner der Saft einen öligen, unangenehm riechenden und schmeckenden, sehr klebrigen Stoff enthält, welcher in Dosen von 0,02—0,04 g ein vorzügliches Wurmmittel abgiebt und einen tiefgehenden Einfluſs auf die Magenschleimhaut besitzt, so werden die mittels Papain dargestellten Peptone schwerlich eine praktische Bedeutung erlangen. Anders scheint es jedoch nach Versuchen von MARCANO (**85.** 24) mit dem Saft von Agave zu sein.

Die LEUBE-ROSENTHAL'sche Fleischsolution wird ohne ein peptonisierendes Ferment dargestellt und steht daher zu den eigentlichen Peptonen in nur entfernter Beziehung.

Die Untersuchungsmethode, welche Vf. bei den in seinem Laboratorium analysierten Peptonen (III, IV und V) befolgte, waren folgende:

1. Der Gehalt an *Wasser* wurde durch Trocknen von 3—5 g Pepton bei 100—105° bis zur Konstanz des Gewichtes ermittelt.

2. Der Gehalt an Gesamtstickstoff geschah mit 1—2 g Pepton (im HOFMEISTER'schen Schälchen), Vermengen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und gebranntem Gips, Trocknen und Verbrennen mit Natronkalk.

3. Zur Bestimmung des *Fettes*, d. h. des *Ätherextraktes*, wurden 10—15 g mit reinem Seesand in HOFMEISTER'schen Glasschälchen angerührt, getrocknet und nach dem Pulvern im SOXHLET'schen Apparate ausgezogen.

4. Die *Mineralstoffe* wurden durch einfaches Einäschern der getrockneten Masse, Auswaschen des kohlehaltigen Rückstandes mit Wasser, abermaliges Einäschern dieses Rückstandes etc. bestimmt.

5. Zur Bestimmung des *in 80 prozentigem Alkohol löslichen Anteiles* der Peptone wurden ca 5 g der nichtflüssigen Peptone mit etwa 10 ccm Wasser aufgeweicht, dann mit 100 ccm 90 grädigem Alkohol versetzt und weiter wiederholt mit 80 prozentigem Weingeist behandelt.

6. Um die in den *verschiedenen Formen vorhandenen Stickstoffmengen* zu bestimmen, wurden ca. 5 g Pepton in 150—200 ccm Wasser gelöst, anhaltend gekocht, resp. filtriert und auf 500 ccm ausgewaschen.

a. Die unlöslich abgeschiedenen Eiweiſsflocken werden auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt und gewogen, oder es wird der Filterrückstand samt Filter verbrannt und der N-Gehalt durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweiſsstoffe umgerechnet.

b. 200 ccm des auf 500 ccm gebrachten Filtrates werden nach der SCHMIDT-MÜHLHEIM'schen, auch von RUBNER (**79.** 526; **80.** 151) zur Untersuchung angewandten Methode mit 20—25 ccm einer konzentrierten Lösung von Ferriacetat gekocht und die Eisenfällung mit Natronkalk verbrannt. Man erhielt so die den löslichen Eiweiſsstoffen entsprechende Menge Stickstoff; jene dürften vielleicht ebenso richtig als „Pepton" oder „Hemialbuminose" zu bezeichnen sein.

c. Das Filtrat von der Fällung mit Ferriacetat diente zur Bestimmung des Peptons, welches mit phosphorwolframsaurem Natrium in stark saurer Lösung gefällt wird; der mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschene Niederschlag wird mit Natronkalk verbrannt. Nach dem Vorschlag SCHMIDT-MÜHLHEIM's wird der Gehalt an Pepton durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffes mit 6,41 berechnet.

Die Zusammensetzung der bis jetzt untersuchten Peptone ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Streng genommen sind nur die für die Fleischpeptone III, IV und V gefundenen Zahlen unter sich vergleichbar, weil diese nach einem und demselben Verfahren gewonnen sind, und das Mittel aus mehreren Bestimmungen bilden. *Gerade bei der Untersuchung der Peptone ist es von gröſstem Belang, daſs dieselbe nach einer konventionellen Methode vorgenommen wird, um wenigstens vergleichbare und relativ richtige Zahlen zu erhalten.*

Schlieſslich bespricht Vf. die Abhandlung W. KOCHS' (**85.** 145) über Fleischpeptone und speziell die von demselben angestellte Berechnung des Gehaltes an Leim und Eiweiſspeptonen im KEMMERICH'schen und KOCHS'schen Pepton, eine Berechnung, welche Vf. für vollends fehlerhaft hält. Der Schwefelgehalt der Fleischpeptone, welcher von KOCHS der Berechnung zu Grunde gelegt wird, ist auſser vom Schwefelgehalt des verwendeten Fleisches auch wesentlich von der Art der Fabrikation abhängig. Mehr als der Gehalt an Schwefel ist die prozentische Zusammensetzung der Asche geeignet, zu entscheiden, ob zur Darstellung eines Peptons nur Fleisch, oder vorwiegend leimhaltiges Material verwendet worden ist. Nach SALKOWSKI (Berliner klin. Wochenschr. 1885. No. 2) verhält

	Wasser	Organische Stoffe	In den organischen Stoffen: Gesamt-Stickstoff	Unlösliche Eiweißstoffe	Lösliche Eiweißstoffe	Pepton	Sonstige N-Verbindungen	Fett – Ätherextrakt	Salze	In den Salzen: Kali	Phosphorsäure	Kochsalz	In Alkohol von 80 p. c.: Löslich	Unlöslich	Analytiker
A. In der natürl. Substanz.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	
I. Leube-Rosenthal'sche Fleischsolution. Probe 1.	72,87	23,97	—	21,88				0,72	3,22	—	—	1,86	—	—	E. SALKOWSKI.
Probe 2.	80,36	18,36	2,30	—	9,00	1,79	5,57	2,00	1,30	—	0,34	0,49	—	—	F. STROHMER.
Probe 3.	67,21	30,99	3,42	—	11,00	6,51	7,55	5,93	1,80	—	0,58	0,46	—	—	
II. Fluidmeat. Probe 1.	20,79	64,43	8,21	—	—	23,80	—	—	14,76	—	0,57	9,99	40,60	38,61	M. RUBNER.
Probe 2.	30,62	57,12	7,92	—	—	37,40	—	—	12,22	—	—	—	19,76	49,62	
III. Kemmerich's Fleischpepton. Fest.	30,62	61,69	10,12	0,49	18,75	39,15	2,85	0,44	7,69	3,34	2,61	1,08	27,69	41,69	KÖNIG.
Flüssig.	61,59	17,48	2,78	Spur	5,68	9,30	1,97	0,53	20,93	—	1,88	14,88	—	—	
Fest.	34,17	—	9,93	—	7,75	37,11	—	—	—	—	—	—	—	—	FRESENIUS.
Flüssig.	33,41	59,26	10,29	—	10,08	37,30	—	—	7,33	—	—	—	—	—	STUTZER.
IV. Koch's Fleischpepton.	43,04	49,65	7,44	1,02	16,25	24,04	7,06	1,28	7,31	3,39	2,92	0,71	34,28	22,68	KOENIG.
	40,44		1,21	14,77	p. c. durch Natriumsulfat				fällbare Peptone und 7,09 p. c. Asche						BODLAENDER.
				12,59	p. c. d. Ammoniumsulfat										
V. E. Merk'sche Fleischpeptone: Sirup.	33,42	63,75	9,01	Spur	10,75	27,94	24,67	0,39	3,83	1,78	1,46	—	5,40	15,18	KOENIG.
Trocken.	6,91	86,76	13,26	0,63	23,00	32,49	30,03	0,61	6,33	2,42	2,42	—	82,87	10,12	
VI. Johnstone's Fluidbeef	43,53	46,94	6,03	35,81				1,45	9,68	—	2,06	2,39	24,12	28,24	GILBERT, Niederstadt etc. Mittel von 7 Analysen.
B. Auf Trockensubstanz umgerechnet:															
I. Probe 1.	—	88,16	—	80,45				2,65	11,84	—	—	6,84	—	—	
Probe 2.	—	93,38	11,72	—	45,83	9,11	28,26	10,18	6,62	—	1,73	2,49	—	—	
Probe 3.	—	94,52	10,43	—	33,54	19,85	23,05	18,08	5,48	—	1,77	1,40	—	—	
II. Probe 1.	—	81,37	10,36	—	—	30,02	—	—	18,63	—	0,72	12,60	51,52	48,49	
Probe 2.	—	82,39	11,41	—	—	53,88	—	—	17,61	—	—	—	28,47	71,53	
III. Fest.	—	88,82	14,58	0,71	25,31	56,42	5,75	0,63	11,08	4,81	3,76	1,56	39,90	60,10	
Flüssig.	—	45,53	7,24	wenig	14,78	24,21	5,16	1,38	54,47	—	4,89	38,72	—	—	
IV. (Analyse des Vfs.)	—	87,17	13,06	1,79	28,51	42,19	12,47	2,21	12,83	5,95	5,12	1,24	60,16	39,84	
V. Sirup.	—	94,44	13,22	wenig	15,88	41,29	36,71	0,56	5,66	2,63	2,16	—	77,44	22,56	
Trocken.	—	93,21	14,24	0,68	24,70	34,89	32,29	0,65	6,79	3,59	2,59	—	89,00	11,00	
VI.	—	82,87	10,78	63,37				2,56	17,13	—	—	4,23	42,69	57,31	

sich das KOCHS'sche und KEMMERICH'sche Fleischpepton chemisch ganz gleich, und gehören beide in die Gruppe der Eiweifspeptone. (Arch. f. Hygieine. 3. 486—499. Münster in Westfalen.)

J. van Geuns, *Über die Einwirkung des sogenannten „Pasteurisierens" auf die Milch.* Der erste, *die Milchsäurebildung betreffende* Teil der Abhandlung enthält Versuche, aus denen hervorgeht, dafs, wie auch FLEISCHMANN und anderen bekannt war, und wie es auch erwartet wurde, durch das Pasteurisieren die Milchsäurebildung nicht verhindert wird. Deutlich aber ist es, dafs eine Milch unter gewöhnlichen Umständen und gleichen Verhältnissen viel früher sauer wird, als die nämliche Milch, welche durch das Pasteurisieren nur wenige Augenblicke auf eine höhere, aber noch unter dem Siedepunkte bleibende Temperatur erwärmt worden war. Während in der nicht pasteurisierten Milch bereits am zweiten Tage der Anfang der Milchsäurebildung erkennbar war, trat in der pasteurisirten Milch die erste schwach saure Reaktion erst am dritten, bezw. fünften und sechsten Tage auf, und blieb die letztere Milch an den ersten Tagen, abgesehen natürlich von der Rahmbildung, völlig unverändert. Je mehr die Milch vor einer Infektion von aufsen geschützt wird, desto länger hält sie sich unter sonst gleichen Umständen.

Der günstige Einflufs des Pasteurisierens ist selbst deutlich zu erkennen, wenn die Milch in einer für Gärungen etc. günstigen Temperatur den geeignetesten Bedingungen des Verderbens ausgesetzt ist. Während die pasteurisierte Milch hierbei selbst nach längererer Zeit immer das Aussehen und den Geschmack von noch brauchbarer saurer Milchgallerte darbietet, hat die gleiche nicht pasteurisierte Milch bereits nach 24 Stunden ein Aussehen angenommen, das nicht auf Säurebildung allein, sondern auf weitergehendem Verderben der Milchbestandteile (Fäulnis) beruht.

Dafs bei der nicht pasteurisierten, aber unter gleichen Umständen sauer gewordenen Milch die Milchsäuremengen nicht gleich sind, liegt in der Anwesenheit und Thätigkeit verschieden wirkender niederer Organismen. Die Veränderungen, welche die Milch beim Kochen erfährt, sind komplizierte Prozesse, bei welchen verschiedene Pilze konkurrieren. Von diesen Prozessen tritt quantitativ und in bald sichtbarer Weise die Säuerung in den Vordergrund. Durch das Pasteurisieren werden, wie wohl a priori angenommen werden mufs, vorzüglich die in voller Lebensthätigkeit befindlichen Pilze getötet oder unwirksam gemacht; daher die starke Verzögerung der Milchsäurebildung. In der so behandelten Milch findet, mag es nun sein, dafs vorher bereits Sporen anwesend waren oder dafs einzelne wirkungslos gemachte Bakterien teilweise sich wieder vermehren oder wirksam werden, eine Entwickelung von mehr gleichartigen Pilzen statt, welche sich in der gleichmäfsigeren Säurebildung, als sie unter sonst gleichen Umständen in der Milch vor sich geht, äufsert. Der geringere und ungleichmäfsigere Gehalt an Milchsäure in den Proben der nicht pasteurisierten Milch wird vornehmlich durch Schimmelbildung, wobei Milchsäure verbraucht wird, und durch den Beginn faulender Zersetzung, wobei Ammoniak sich entwickelt, erklärlich.

Der *Caseïn*-Gehalt verändert sich bei der pasteurisierten und nichtpasteurisierten Milch nur wenig, nimmt aber beim Stehen beider Milcharten allmählich ab. In der letzteren Milch ist die Caseïnmenge an den einzelnen Tagen sehr ungleich, was mit den Beobachtungen über die Milchsäurebildung übereinstimmt. In der pasteurisierten Milch dagegen geht die Verminderung des Caseïns regelmäfsiger vor sich; wie die Gärung des Milchzuckers verläuft demnach auch die Zersetzung der Eiweifsstoffe, bezw. des Caseïns in der Milch nach dem Pasteurisieren gegenüber der gewöhnlichen Milch sehr gleichmäfsig. Bemerkenswert ist noch, dafs in der pasteurisierten Milch dem Anscheine nach das Caseïn schon früher abzunehmen beginnt, mehrere Tage schon bevor die Milchsäurebildung wahrnehmbar wird.

Schliefslich untersuchte Vf. noch das Verhalten der niederen Organismen der pasteurisierten und nichtpasteurisierten Milch, indem er die Anzahl von lebensfähigen Organismen nach der von KOCH zur quantitativen Bestimmung niederer Organismen im Trinkwasser angegebenen Methode (83. 815) feststellte. So fand er u. a. in 1 ccm Milch vor dem Pasteurisieren 2500000 Pilze, nach dem Pasteurisieren noch mindestens 5000 in Gelatine entwickelungsfähige Spaltpilze.

Das Pasteurisieren wurde in dem THIEL'schen Apparate ausgeführt.

Die Resultate der verschiedenen Versuchsreihen, über welche Vf. berichtet hat, zeigen, dafs schon eine sehr kurze Zeit dauernde, rasch vorübergehende, ja selbst momentane Erwärmung der Milch bis auf etwa 80° mit folgender plötzlicher Abkühlung derselben genügte, um von den in ihr enthaltenen Organismen, speziell von solchen, welche sich in Nährgelatine entwickeln, den weitaus gröfsten Teil zu vernichten oder soweit zu

schwächen, daſs sie sich in der Milch erst späterhin oder nur bei sehr günstigen Temperaturverhältnissen wieder erholen, in der Nährgelatine dagegen unter Umständen gar nicht mehr zum Wachstum gelangen. (Archiv f. Hygieine 3. 464—485. April 1885· Amsterdam.)

Kleine Mitteilungen.

Praktische Erfahrungen über das Platinieren von Zink, von KARL RICHTER. Gegenstände aus ächter Bronze, das sind solche, welche aus Kupferzinnlegierungen angefertigt sind, bedecken sich an der Luft im Laufe der Zeit mit einer Patina von verschiedener Farbe. Sie erscheint in warmer, brauner, grünlicher oder schwärzlicher Färbung und wird des hübschen Aussehens wegen, welches sie den Bronzegegenständen erteilt, sehr geschätzt.

Nachdem man jetzt sehr häufig die viel billigeren Zinkgüsse an Stelle der echten Bronze anwendet, hat man sich auch bemüht, erstere mit Patina zu versehen und kann man auf verkupferten Zinkgegenständen schon dadurch eine hübsche grüne Patinierung hervorbringen, daſs man dieselben wiederholt in Salzlösung taucht und durch längere Zeit der Luft aussetzt. Es ist daher auch möglich, die Patinierung direkt auf den blanken Zinkgegenständen hervorzubringen und existieren hierfür eine Menge von Vorschriften, von welchen wir nachstehend einige anführen.

Man erhält eine helle kupferartige Bronzierung, wenn man die blanken Zinkgegenstände mit Kupfervitriollösung bestreicht und ohne abzutrocknen, durch längere Zeit mit weichen Lappen reibt, bis Glanz zum Vorschein kommt; an Stellen, welche den Kupferglanz in höherem Grade zeigen sollen, wiederholt man die ganze Operation ein oder mehrere Male. Durch Auftragen einer Lösung von Kupferchlorid in Ammoniak, je nach der Temperatur der Flüssigkeit, bildet sich dann eine Bronzierung von hellbrauner bis dunkelbrauner Farbe und muſs auch der Gegenstand selbst erwärmt werden; nach dem jedesmaligen Auftragen der Lösung und Trocknen derselben muſs der Gegenstand gebürstet und dann abgespült werden.

Je nachdem man verschiedene Kupfersalze anwendet, kann man auch Bronzierungen von verschiedener Beschaffenheit herstellen; löst man beispielsweise Kupferchlorid in Essig auf, so erhält man eine Bronzierung von gelbbrauner Farbe, durch Anwendung eines Gemisches von 15 Tln. Grünspan, 20 Tln. Weinstein nebst so viel Wasser, daſs eine Lösung entsteht, erhält man wieder eine Bronzierung von anderer Farbe und trägt die Masse entweder mittels eines Pinsels als Lösung auf oder verwandelt dieselbe durch Zusatz von Pfeifenthon in einen gut streichbaren Brei.

Sehr schöne Patinierungen können dadurch erhalten werden, daſs man die auf galvanischem Wege mit Messing überzogenen Gegenstände in sehr schwachen Essig taucht und dann in Räumen aufstellt, in welchen sich viel Kohlensäure entwickelt; wenn man dieses Eintauchen öfter wiederholt und die Gegenstände immer wieder in die Kohlensäureatmosphäre bringt, bildet sich nach längerer Zeit eine fest anhaftende Schicht von grün gefärbter Patina auf denselben und hat diese groſse Ähnlicheit mit jener, welche man auf alten Bronzen findet und als alte oder antike Patina bezeichnet. (N. Erfind. u. Erfahr. 1885.)

Zur Bildung des Anilinschwarz, von K. ZÜRCHER. Daſs eine normale, auf Stoff gedruckte Anilinschwarzmischung sich unter gewissen Umständen (Aussetzen der Kälte und dem Luftzuge) derart verändern kann, daſs sie nachher bei den gewöhnlichen zur Oxydation des Amins nötigen Bedingungen kein Schwarz mehr zu bilden vermag, ist eine dem Praktiker wohl bekannte Thatsache. Die diese Erscheinung begleitenden näheren Umstände und ihre Erklärung herauszufinden, hat Vf. (Bulletin de Mulhouse, 1885 S. 319) unternommen und folgende Beobachtungen über Verzögerung und Verhinderung der Anilinschwarzbildung auf mit dieser Farbe bedrucktem Gewebe gemacht.

Wird die in gewöhnlicher Weise zusammengesetzte, $KClO_3$ oder $NaClO_3$, oder $Ba(ClO_3)_2$ neben CuS enthaltende Anilinschwarzfarbe unmittelbar nach dem Drucke in einem kühlen und gelüfteten Raume verhängt, so daſs sie während drei bis vier Stunden dem Luftzuge ausgesetzt ist, so wird sich beim nachherigen Hängen in den eigentlichen Oxydationskammern, je nach der Temperatur, welcher der bedruckte Stoff im ersten Raume ausgesetzt war, gar kein Schwarz mehr oder nur ein schwaches und stellenweise gutes Schwarz entwickeln. War jene Temperatur + 3°, so bildet sich sehr wenig oder gar kein Schwarz. Eine Temperatur von + 13° ist günstiger; aber die Schwarzbildung ist noch schwach. Bei — 13° ist das Ergebnis besser wie bei + 3° und gleicht demjenigen bei + 13°; bei 25° endlich ist die Festigung des Schwarz eine normale. Je bewegter die Luft bei jenem ersten Verhängen war, desto schlechter das Schwarz; je mehr das bedruckte Zeug vor Einwirkung der bewegten Luft bewahrt wird, um so besser ist das

Schwarz, unabhängig von der dabei herrschenden Temperatur. Im allgemeinen wird das Schwarz um so weniger gelitten haben, je kürzer die Dauer jener ersten Aussetzung war. Wenn man die mehr oder weniger lange gelüfteten bedruckten Zeugproben, anstatt dieselben in die Oxydationskammern zu bringen, mit einer konzentrierten Chromsäurelösung befeuchtet, so werden die während längerer Zeit der frischen Luft ausgesetzten Farben nicht mehr mit derselben reagieren, während die nicht gelüftete Farbe damit in normaler Weise Schwarz erzeugt. Die in folgender Art zusammengesetzten Farben verhalten sich hierbei in ganz gleicher Weise:

a. 1 l Stärkekleister und 100 g Anilinsalz.
b. 0,5 l Stärkekleister und 0,5 l Anilinchlorat von 7° B.
c. 1 l Farbe a und 1 l Farbe b.

Die mit diesen Farben bedruckten Stoffproben werden, wenn sie nicht gelüftet worden sind, schwarz mit Chromsäure; letztere wirkt nicht mehr auf sie ein wenn vorher gehörig lange Lüftung stattgefunden hat.

Aus dem Gesagten würde also hervorgehen, daſs bei gegebenen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen sich die Anilinsalze unter dem Einflusse von Luftzug vom Gewebe entfernen und verflüchtigen können. Dies scheint namentlich bei einem leichten Feuchtigkeitsgehalte des Stoffes stattzufinden; denn bei starker trockner Kälte oder bei höherer Temperatur, bei welcher die Faser trockner bleibt, scheint diese Verflüchtigung der Anilinsalze geringer zu sein oder ganz aufzuhören. Auch ohne Luftzug mag sich Anilinsalz verflüchtigen, aber in weit geringeren Mengen. Bei einer Temperatur von + 13° und darunter, wobei Anilinschwarzbildung nicht stattfindet, können die Salze des Anilins weggehen, ohne eine Spur von Schwarz zurückzulassen.

Ähnliche Versuche lassen sich auf Glasplatten ausführen. Tropfen einer Lösung von 60 g $NaClO_3$ und 100 g $C_6H_5NH_2.HCl$ in 1 l Wasser werden vergleichsweise auf solchen Platten, die einen an einem gelüfteten Orte bei + 6°, die anderen bei 25° bis zum Trocknen ausgesesetzt und hierauf in einen Raum von 35—40° Temperatur gebracht. Die bei 6° ausgesetzte Platte giebt kein Emeraldin mehr oder höchstens noch in den ganz dicken Schichten der eingetrockneten Mischung, während die andere Platte reichliche Emeraldinbildung zeigt. Der Erfolg ist derselbe bei Zusatz von 50 g Schwefelkupfer zur oben genannten Mischung. (Pol. Journ. **259**, 162—64.)

Die Kiesgruben von Rio Tinto. Ein Bild von der Groſsartigkeit dieser Kiesgruben geben folgende, dem Bericht des Direktors der Gesellschaft für das verflossene Jahr entnommene Daten. Im Südgange und seiner Fortsetzung sind wenigstens 100 Millionen Tons Erz vorhanden; auch im Nordgange wurden in neuester Zeit ganz bedeutende Aufschlüsse gemacht. Die Jahresproduktion war 1884: 1 369 918 Tons Pyrit, von welchen 312 028 Tons verschifft wurden; der Rest wurde in Spanien auf Kupfer verarbeitet. Im Jahre 1883 betrug die Kieserzeugung 1 099 973 Tons, es wird somit die angestrebte Jahresproduktion von 1,5 Millionen Tons bald erreicht werden. Der Kupfergehalt der Kiese war im Berichtsjahre 3,234 p. c., im Jahre 1883 2,956 p. c. An Kupfer wurde im Jahre 1884 erzeugt 12 668 Tons. Trotz der gedrückten Kupferpreise sieht die Gesellschaft beruhigt in die Zukunft. Die Aufschluſsarbeiten kosteten bisher 774 637 Pfd. Sterl., von welchem Betrage bisher 400 500 Pfd. Sterl. dem Erträgnisse entnommen wurden. (Engineering. **39**. 649; Österr. Ztschr. **33**. 452.)

Inhalt: Baer, A., Die Verunreinigungen des Trinkbranntweins, insbesondere in hygieinischer Beziehung 27. — Colson, A. und H. Gautier, Über eine neue Chlorierungsmethode 20. — Dehérain und Maquenne, Über die Respiration der Blätter im Dunkeln 22. — Emich, Fr., Über das Verh. der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton 23. — Fahlberg, C., Saccharin 20. — van Geuns, J., Einw. des sog. „Pasteurisierens“ auf die Milch 30. — Grahn, E., Chem. Unters. u. Temperaturbeobachtungen des Leitungswassers verschiedener städtischer Versorgungen 26. — Herscher, Ch., Anw. von Wasserdämpfen zur Desinfektion 26. — Herth, R., Unters. über die Hemialbumose oder das Propepton 21. — Joly, A.. Unters. über die Unterphosphorsäure 19. — Joulie, H., Fixation des atmosph. Stickstoffes im Ackerboden 22. — Kiesgruben von Rio Tinto 32. — König, J., Fleischpeptone des Handels 27. — Luginin, Verbrennungswärme organ. Substanzen der fetten Reihe 18. — Maly, R. und Fr. Emich., Verh. der Gallensäuren zu Eiweiſs und Peptonen und deren antis. Wirkungen 23. — Pouchet, G., Instruktion, betr. die Analyse der Trinkwässer 27. — Raoult, F. M., Anw. der Kryoskopie zur Bestim. des Molekulargewichts 17. — Reichardt, E., Bleiröhren zur Wasserleitung 26. — Renk, Bakterien u. Grundwasser 27. — Richter, K., Praktische Erfahrungen über das Platinieren von Zink 91. — Salkowski, E., Kenntnis des Giftes der Miesmuschel 24. — Sutton, Frank S., Einführung von Arsenik nach dem Tode 24. — Vulpius, G., Haltbarkeit der Lösungen salicylsaurer Salze 21. — Zürcher, K., Zur Bildung des Anilinschwarz 31.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Januar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

R. Engel, *Vorlesungsversuch über die Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors.* Atmosphärische Luft giebt bei Gegenwart von Wasser und Phosphor erst oberhalb einer gewissen Temperatur Ozon, nach SCHÖNBEIN bildet sich letzteres bei 0° nicht, sondern in wahrnehmbarer Weise erst über 6° oder 8°; dies wird von LEEDS bestätigt. BLONDLOT dagegen behauptet, dafs, wenn die Temperatur nicht genau 12° ist, auch noch keine Ozonbildung eintritt.

Diese Abweichung in den Angaben kann daher rühren, dafs BLONDLOT einen Strom feuchter Luft durch eine Röhre leitete, welche Phosphorstücke enthielt. Da das Ozon der Luft bei Gegenwart von Phosphor zerstört wird (WILLIAMSON), so ist anzuraten, entweder nur wenig Phosphor zu nehmen oder einen sehr raschen Strom Luft über Phosphor zu leiten. Je langsamer der Luftstrom ist, desto weniger bildet sich Ozon.

Wie dem auch sein mag, so ist sicher, dafs zwischen 6 und 7° bei gewöhnlichem Druck die Ozonbildung aufhört. Dies ist dieselbe Temperatur, bei welcher nach JOUBERT der Phosphor im Dunkeln aufhört zu leuchten. Es läfst sich leicht durch einen Vorlesungsversuch zeigen, dafs bei dieser Temperatur von 6—7° die Ozonbildung nur bei gewöhnlichem Luftdruck unterbleibt, dagegen bei vermindertem Druck eintritt. Zu diesem Zweck bringt man ein Phosphorstück in eine Flasche, welche mit einem Glasstöpsel verschlossen ist, und setzt dieselbe in eine mit zerstofsenem Eis gefüllte Schale. Ist das Glasgefäfs mit dem Phosphor genügend abgekühlt, so setzt man das Ganze auf den Teller einer Luftpumpe und nimmt in dem Augenblick, wo man die Glocke aufsetzt, den Stöpsel ab. Im Innern der Glocke waren zuvor ozonometrische Papiere angebracht worden. Man beobachtet nun, dafs der Phosphor nicht leuchtet, und auch die Papiere unverändert bleiben. Vermindert man aber den Druck durch Auspumpen, so zeigen sofort die Papiere die Bildung von Ozon an, und zu gleicher Zeit beginnt auch der Phosphor zu leuchten. (Bull. Par. **44.** 426—27. 20. Nov. 1885.)

Kupferschläger, *Reinigung der Schwefelsäure und Darstellung der Salpetersäure.* Wie bekannt, enthält die rohe, aus Pyriten dargestellte Schwefelsäure Bleisulfat, Calciumsulfat, nitrose Dämpfe, schweflige Säure, Arsensäure, manchmal auch selenige Säure, Thalliumsulfat und Fluorwasserstoffsäure. BUSSY und BUIGNET, sowie DUPASQUIER (1845) haben gezeigt, dafs das Arsen im Zustande von Arsensäure darin vorkommt, und deshalb läfst es sich durch Schwefelwasserstoff, selbst im Überschufs, nicht vollständig beseitigen. DUPASQUIER machte dagegen den Vorschlag, Schwefelbarium zu diesem Zwecke zu benutzen. Der Vf., der sich bereits in jenem Jahre von der Zweckmäfsigkeit dieses Vorschlags überzeugt hatte, versuchte noch andere weniger kostspielige Mittel, welche zu dem gleichen Zwecke dienen können, aufzufinden. Seit dieser Zeit sind viele andere Vorschläge zur Reinigung der Schwefelsäure gemacht worden; Ammoniumsulfat zur Zerstörung der nitrosen Dämpfe; Mangansuperoxyd zur Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure (viele Chemiker nehmen in der That noch die Gegenwart von arseniger Säure an), welche in der Retorte zurückbleiben soll, wenn man die Schwefelsäure abdestilliert; endlich Verdünnung der arsenhaltigen Säure mit Wasser, Zusatz von Salzsäure, Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Destillation nach vollständiger Klärung.

Der Vf. selbst hat schon 1845 ein Verfahren vorgeschlagen, welches wenig bekannt geworden ist; es besteht darin, die Arsensäure zuvor in arsenige Säure zu verwandeln. Man verdünnt die Schwefelsäure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser, leitet einen Strom von gewaschener, überschüssiger, schwefliger Säure hindurch, um die Arsensäure und Salpeterpetersäure zu arseniger Säure und salpetriger Säure und wahrscheinlich auch die selenige Säure zu Selen zu reduzieren; hierauf behandelt man zweimal hintereinander mit Schwefelwasserstoff, jedesmal bis zum Überschufs, und läfst das Ganze bei mäfsiger Wärme stehen, damit die Sulfide des Bleies, Arsens und Selens sich vollständig absetzen können. Dann bringt man die vollständig klare Schwefelsäure in eine Glasretorte und erhitzt so, dafs der Boden, welcher auf Sand ruht, kalt bleibt. Dies gelingt leicht durch Anwendung eines konzentrischen Doppelrostes, in dessen ringförmigen Zwischenraum man kalten Koks legt und diesen mit glühenden Kohlen bedeckt. Das Feuer verbreitet sich langsam von oben nach unten, und in dieser Weise wird nur die dünne obere Schicht der Säure erhitzt, welche auch überdestilliert wie Wasser. Ein aufgesetzter Dom von Blech erhält den oberen Teil der Retorte hinreichend warm, um zu verhindern, dafs die Schwefelsäure in öligen Streifen zurückfliefst. Bei dieser Einrichtung des Apparates braucht man die Vorlage, welche einen Abflufs nach unten hat, gar nicht abzukühlen; die Dämpfe und die Gase können entweichen, ohne sich mit der destillierten Schwefelsäure zu mischen, und überdies ist die Vorlage leicht zu wechseln.

Darstellung der Salpetersäure. In eine niedrige, nicht tubulierte Glasretorte bringt man zuerst mittels eines Trichters mit langer Röhre Schwefelsäure und zieht jenen heraus, ohne den inneren Hals zu befeuchten; dann schüttet man zerriebenen Salpeter ein, schiebt über den Hals eine doppelt tubulierte Vorlage, welche einen Abflufs nach unten hat, und setzt einen Rezipienten zur Aufsammlung des Destillates unter. Die Salpetersäure ist durch salpetrige Dämpfe gefärbt. Bei dieser Einrichtung des Apparates erhält man ein Destillat, welches nicht durch salpetrige Dämpfe gefärbt ist. (Bull. Par. **44.** 353 bis 355. 5. Nov. 1885.)

A. Longi, *Über Stannosulfat und Stannoammoniumsulfat.* Die Herstellung beider Verbindungen hat Vf. zunächst in der übrigens unerfüllt gebliebenen Hoffnung ausgeführt, dieselbe würde vielleicht einen vorteilhaft zu verwendenden Ersatz für das sich in Lösungen so leicht zersetzende Zinnchlorür bei analytischen Arbeiten abgeben können. Er fällte unter Abschlufs der Luft in einer Kohlensäureatmosphäre aus Zinnchlorürlösung mittels Ammon Zinnoxydul, welches unter den geeigneten Vorsichtsmafsregeln ausgewaschen und in Schwefelsäure aufgenommen wurde. Beim Konzentrieren wurden sehr kleine, durchscheinende weifse Krystalle erhalten, welche zwar mit wenig Wasser eine klare Lösung, jedoch beim Verdünnen eine starke weifse Fällung geben. Im übrigen zeigt die Lösung alle Reaktionen der Zinnoxydulsalze. Die Zusammensetzung des trocknen Sulfates entspricht der Formel $Sn_2(SO_4)_2$, während das Ammoniumdoppelsalz, welches sehr leicht zerfällt und aus dem Stannosulfat durch Einleiten von Ammoniak erhalten wird, in seiner Zusammensetzung je nach Temperatur und Einwirkungsdauer wechselnde Zusammensetzung zeigt, so dafs die eigentliche Hauptformel noch Gegenstand von Meinungsverschiedenheiten ist. (L'Orosi. 1885. 253; Arch. Pharm. [3.] **23.** 811.)

4. Organische Chemie.

R. Engel, *Über Mangancyanacetat.* Dieses bis jetzt noch nicht beschriebene Salz bildet schöne Krystalle mit 2 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $CH_2CN.CO_2Mn + 2H_2O$. (Bull. Par. **44.** 425—26. 20. Nov. 1885.)

R. Engel, *Über das Bleichlorglykolat.* Dieses Salz erhält man leicht, wenn man Glykolsäure mit Ammoniak sättigt und in die Lösung frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Bleichlorid einträgt. Das Ammoniumglykolat löst grofse Mengen Bleichlorid auf. Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$CH_2OH.CO_2NH_4 + PbCl_2 = NH_4Cl + CH_2OHCO_2PbCl.$$

Wenn die Ammoniumglykolatlösung konzentriert ist, so tritt nach wiederholtem Zusatz von Bleichlorid ein Moment ein, in welchem sich letzteres Salz weniger rasch löst; es bilden sich dann weifse Striche an den Stellen, wo der Glasstab, mit dem man umrührt, das Glas berührt. In diesem Moment hört man mit dem Zusatz auf, und alsbald entsteht in der Flüssigkeit ein reichlicher Niederschlag von Bleichlorglykolat. War die Lösung des Ammoniaksalzes verdünnt, so scheidet sich beim Abdampfen das Bleichlorglykolat in schönen, sternförmig gruppierten Nadeln ab. Der gewaschene und an der

Luft getrocknete Niederschlag ist wasserfrei. Um eine Zersetzung desselben durch Wasser zu verhüten, mufs man ihn sobald als möglich auswaschen. (Bull. Par. **44.** 424—425. 5. Nov. 1885.)

Dechan und **Maben**, *Die Bildung basischer Salze bei der Verseifung der Fette und Öle.* Die mafsgebenden Arbeiten über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Fette und Öle und über die Seifenbildung waren bisher diejenigen von Chevreul und Liebig. Der Ansicht Liebig's, dafs in der Kali- und Natronseife durch Überschufs von Wasser die neutralen Salze der Stearin- und Margarinsäure in die Alkalistearate und freies Alkali zersetzt würden, treten nun die Vff. insofern gegenüber, als zunächst gar nicht klar sei, welche Zusammensetzung Liebig den neutralen stearinsauren Salzen und welche den Stearaten zugesprochen habe. Denn wenn nach den modernen chemischen Begriffen ein neutrales Salz einer teilweisen Zersetzung unterworfen würde, so bilde sich ein saures Salz; die in Frage kommenden Säuren seien aber einbasisch. Zweitens stellten die genannten Autoren entgegen der Ansicht Liebig's noch fest, dafs durch reines destilliertes Wasser ein Niederschlag in einer wässerig alkoholischen Seifenlösung nicht entstände, sondern dafs der Niederschlag, wenn er sich bilde, nur durch die Calcium- und Magnesiumsalze des Wassers gebildet würde. Für den oben erwähnten Prozefs der Zersetzung von Seifenlösungen mit Wasser stellen die Vff. nach den modernen Anschauungen folgende Formel auf:

$$Na_2(C_{18}H_{32}O_2)NaO + H_2O = C_{18}H_{33}O_2Na + 2NaHO$$

Dreibasisches Natriumoleat — normales Natriumoleat.

Zum Schlufs geben die Vff. eine Anzahl von Seifenanalysen, welche deutlich zeigen, dafs die Seifen des Handels sehr verschieden sind in ihrer Zusammensetzung und zum Teil kein freies Alkali, zum Teil wesentliche Mengen von freiem und gebundenem Alkali enthalten. (Pharm. Journ. Transact. [3.] Nr. 781. 1025; Arch. Pharm. [3.] **23.** 805—6.)

P. Rischbiet und **B. Tollens**, *Über Raffinose aus Melasse und Baumwollsamen.* B. Tollens hat vor einiger Zeit (Ztschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **22.** 33) eine Mitteilung über einen aus Strontianrestmelasse zu isolierenden Zucker von hoher Polarisationskraft gebracht, in welcher Mitteilung Vf. auf die Übereinstimmung der Eigenschaften dieses Zuckers mit denen der 1876 von Loiseau hergestellten und bis zu jener Publikation kaum beachteten Raffinose und mit denen von Ritthausen's und Böhm's Zucker aus Baumwollsamen aufmerksam gemacht habe. Hierdurch war die lange in der Melasse gesuchte Substanz, welche unbekannterweise mit dem Namen „*Pluszucker*" bezeichnet wurde, mit einem Schlage definiert und die Frage des sog. Pluszuckers zu einer bestimmt greifbaren gemacht.

Die Vff. haben den Gegenstand weiter verfolgt und einen Teil der damals erlangten Resultate als vorläufige Notiz der Generalversammlung in Magdeburg eingesandt. Seitdem ist eine Abhandlung von Scheibler (**85.** 679) erschienen, nach welcher Zucker aus Melasse und aus Baumwollsamen untersucht worden sind, und zwar genau auf dieselbe Weise, wie von den Vffn. Er hat die Angaben der Vff. völlig bestätigt und kommt nur in Hinsicht auf die abzuleitende Formel zu einem etwas anderen Resultate, da er nicht die von Berthelot und Ritthausen aufgestellte und auch von Tollens früher bevorzugte Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, sondern $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ für richtig hält, indem er den experimentell gefundenen Wassergehalt von 15 p. c. als mafsgebend betont.

Die Vff. haben während des Frühjahres und Sommers Raffinose beider Herkunft (über die verarbeiteten Mengen s. u.) untersucht, haben sie getrocknet, polarisiert, analysiert u. s. w. und völlige Identität konstatiert. α_D hat sich zu ca. $104^1/_2{}^0$ erwiesen und nach kurzem Erwärmen mit etwas Säure zu 48—49°. Die Raffinose gärt mit Hefe sehr leicht und liefert, wenn auch etwas langsam, doch annähernd ebenso viel Alkohol, wie die entsprechende Menge Rohrzucker. Die aus Lösungen von Raffinose und Rohrzucker gewonnenen spitzen Krystalle, von zum Teil grofser Schönheit, sind von Rinne krystallographisch untersucht worden. Die Vff. haben durch langes Erhitzen von Raffinose mit Säure Lävulinsäure erhalten, abgeschieden und analytisch nachgewiesen, sie haben die, wie bei Rohrzucker, nur langsam entstehende, bei 187—189° schmelzende Phenylhydrazinverbindung hergestellt, sie haben das Reduktionsvermögen der durch kurzes Erwärmen mit Säure invertierten Raffinose gegen Fehling'sche Lösung als bedeutend geringer als dasjenige der Dextrose festgestellt u. s. w. und werden dies bald ausführlich mitteilen.

Der Wasserverlust der Raffinose ist bei sehr vorsichtigem Trocknen, zuletzt bei 75 bis 82°, ca. 15 p. c., wie es die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ verlangt, bei längerem Trocknen, bei 100°, jedoch auch mehr, so dafs man je nach der Art des Trocknens zu recht verschiedenen Formeln gelangen kann. An feuchter Luft nimmt entwässerte Raffinose das verlorene Wasser wieder auf, wobei sie glasig zerfliefst.

Mit Natron und Alkohol versetzt geben beide Raffinosen trockne Natriumderivate, in welchen bei doppelter Fällung 6—7 p. c. Natrium enthalten sind, und dies ist, wie man sieht, annähernd dasselbe, was die bei entsprechender Behandlung des Rohrzuckers entstehende Natriumverbindung enthält, und was die Formel $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ (6,32 p. c.) und $C_{12}H_{22}O_{11}$. NaOH (6,02 p. c.) verlangen. Somit würde die Formel der Raffinose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ sein. Nun haben die Vff. aber auch gesucht, auf andere Weise zu einem Urteile über die Molekulargröſse der Raffinose zu gelangen, nämlich durch Bestimmung der aus derselben mit Salpetersäure entstehenden Schleimsäure.

Bekanntlich liefert Raffinose, wie TOLLENS früher schon angegeben hat, Schleimsäure (wie es auch BERTHELOT für Melitose gefunden hat), und zwar in ganz bestimmter Menge. RISCHBIET hat, in verschiedenen Versuchen 22—23 p. c. Schleimsäure erhalten und TOLLENS hat die Versuche in der letzten Zeit wiederholt und völlig bestätigt gefunden. Wenn man auf die Weise, wie KENT und TOLLENS beim Milchzucker verfahren sind, arbeitet, nämlich Bechergläser von bestimmter Gröſse anwendet und je 5,5 g Raffinose (resp. 5 g Galaktose, Milchzucker oder Gemenge von Zuckerarten) mit 60 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gewicht im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit sich auf ca. $^1/_3$ vermindert hat, erhält man, wie TOLLENS in zahlreichen Versuchen wieder bestätigt hat, aus Galaktose 74—77 p. c., aus Milchzucker 36—38 p. c., aus Gemengen von Galaktose und Milchzucker mit Dextrose die sich für die vorhandene Menge an Galaktose oder Milchzucker berechnenden Quantitäten und aus Raffinose 22 — 23 p. c. bei 100° getrocknete Schleimsäure.

22—23 p. c. Schleimsäure sind nun nicht mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, wohl aber genau mit $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ zu vereinigen, wenn man annimmt, daſs eine Galaktosegruppe $C_6H_{12}O_6$ darin vorhanden ist, resp. daraus mit Säuren entsteht, denn diese muſs, wie die zahlreichen Versuche mit Gemengen gezeigt haben, ebenso wie die Galaktose selbst ca. 75 p. c. Schleimsäure liefern; und folglich geben 180 Galaktose, d. h. die in 594 $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ enthaltene Menge, 135 Schleimsäure, letztere entstehen also aus 594 Raffinose, was 22,7 p. c. ausmacht.

Wenn somit die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ hierdurch bestätigt zu werden scheint, so steht derselben doch auſser anderen Bedenken die oben angegebene Zusammensetzung des Natriumderivates entgegen, welche wohl auf Formeln mit 12 C und ferner (unter Annahme von resp. 2, 3, 4 Atomen Natrium auf gröſsere Komplexe) auf solche mit 24 C, 36 C u. s. w. schlieſsen läſst, aber nicht auf $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$, da diese letztere mit 1 Atom Natrium 4,23—4,37 p. c. Na, mit zwei Atomen Natrium 7,88—8,38 p. c. Na verlangt.

Manches, so die Beobachtung, daſs, obgleich die Raffinose in der Wärme so auſserordentlich löslich in Wasser ist, sie sich doch mit kaltem Wasser nur langsam löst und langsam wieder krystallisiert, während der Rohrzucker z. B. fast augenblicklich in Wasser schmilzt, deutet dagegen darauf, daſs die Formel eine gröſsere sein muſs, so daſs Raffinose sich den höher in der Reihe stehenden Stoffen, wie Amyldextrin und Inulin, nähert, welche sich ähnlich verhalten.

So scheint es, daſs die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ noch nicht so sicher steht, wie SCHEIBLER annimmt, daſs sie vielmehr wahrscheinlich vergröſsert werden muſs, und zwar zu $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, worin sowohl C_{12} als auch C_{18} enthalten sind, und diese Formel entspricht allen bisher bekannten Thatsachen, denn sie genügt dem am häufigsten gefundenen Wassergehalt von 15 p. c., der Schleimsäureausbeute von 22—23 p. c., dem Natriumgehalte (unter Annahme von 3 At. Natrium auf obigen Komplex). Ferner kann man mit Leichtigkeit mittels derselben die beobachte spezifische Drehung der invertierten Raffinose mittels derselben ableiten, indem man verschiedene Glykosen und eine Dextran- oder Dextringruppe (vielleicht Laktosin, Galakton) einführt, von den spezifischen Drehungen das C_6 entsprechende Mittel nimmt und letzteres auf das Molekulargewicht $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ umrechnet.

Die Dextran- oder Dextringruppe wird, so lange sie vorhanden ist, das Krystallisieren der Inversionsprodukte hindern und bei fortgesetztem Erwärmen der Raffinose mit Säure in weniger hoch drehende Glykosen zerfallen, wie dies in der That die fortschreitende Verminderung der spezifischen Drehung bis auf (wie TOLLENS gefunden) ca. 20° anzeigt.

Wie TOLLENS gefunden hat, entstehen bei längerem Erhitzen von Raffinose mit verdünnter Säure gut in mikroskopisch meſsbaren sechsseitigen Täfelchen krystallisierende Produkte, deren Studium er sich vorbehält. (Galaktose?)

In der invertierten Raffinose ist linksdrehender Zucker enthalten, wie TOLLENS mit Sicherheit konstatiert hat, denn durch sechsmaliges Auskochen des konzentrierten Sirups mit absolutem Alkohol, Abgieſsen der Auszüge und Versetzen derselben mit Äther erhielt

Tollens neben einem gummiartigen Auskochrückstande und einer gleichfalls festen, durch Äther abgeschiedenen zerfließlichen Substanz aus der ätherisch-alkoholischen Lösung einen deutlich süfsschmeckenden, Fehling'sche und Barfoed'sche Lösung stark reduzierenden Sirup, welcher sich mit Natron gelb färbt und die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links dreht, also die Eigenschaften der Lävulose besitzt.

Mit Natriumamalgam lieferte invertierte Raffinose neben viel Sirup oder Gummi einen gut krystallisierten, bei 185—188° schmelzenden Körper (Dulcit schmilzt bei 186°), mit dessen Studium Tollens beschäftigt ist.

Es ist jetzt die Aufgabe, die Galaktose, sowie die sonstigen in der Raffinose enthaltenen Kohlenhydrate (eventuell nach der Zerstörung der Lävulose) zu trennen, und Tollens hofft, bald näheres darüber berichten zu können.

Aus dem oben angeführten folgt, dafs die Raffinose ein kompliziert zusammengesetzter Körper ist. Es sind in ihr Gruppen vorhanden, welche verschiedenen der vier Reihen angehören, die wir jetzt in den einfachen Kohlehydraten (den Glykosen) kennen, und sie wird als Beweis dienen können, dafs die Kohlehydrate, welche die Natur liefert, ähnlich, wie dies für die Lecithine u. s. w. nachgewiesen ist, Verbindungen der verschiedensten einfachen Komponenten sein können, wie dies u. a. von Bauer für die amorphen, bisher als Gummi oder Pflanzenschleim zusammengeworfenen Stoffe betont worden ist. Die Gruppen der Dextrose, Lävulose, Galaktose, Arabinose mögen in den Kohlehydraten der Natur in den verschiedensten Verhältnissen vorhanden sein. (Ztschr. d. Ver. f. Rüben-Zucker-Ind. **22.** 1030—34.)

B. Tollens, *Melitose aus Eucalyptusmanna.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **22.** 1034—1035.)

R. Engel, *Über das Guanidinsulfocyanat.* Dieses Salz ist nicht, wie angegeben, sehr zerfließlich, aber sehr leicht löslich in Wasser. 100 Tle. lösen 73 Tle. bei 0° und 134,9 Tle. bei 15°. Die Löslichkeit steigt also rasch mit der Temperatur. Beim Siedepunkte ist sie unbegrenzt, und jener steigt bald auf den Schmelzpunkt des Salzes, welcher bei 120° liegt. Beim Auflösen des Sulfocyanats in Wasser findet eine beträchtliche Temperaturerniedrigung statt. Wasser von 30,5° wird, wenn man es mit Salz sättigt, bis auf 4° abgekühlt, und Säure von 15,5° bis auf 3°, da in letzterem Falle die Löslichkeit eine geringere ist. (Bull. Par. **44.** 424. 20. Nov. 1885.)

Bartoli und **Papasogli,** *Über die Elektrolyse der Phenollösungen mit Kohle- und Platinelektroden.* Leitet man durch wässerige, mit Natronhydrat versetzte Phenollösungen mittels Elektroden von Retortenkohle und Platin einen elektrischen Strom, so erhält man aufser anderen Körpern eine in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Substanz, welche bei 93° schmilzt. Das Ammoniumsalz dieser Säure ist krystallinisch, es reduziert in der Wärme die Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Bleinitrat unter Bildung eines Silberspiegels, besitzt also stark reduzierende Eigenschaften. Die Formel ist C_7H_6O, also die einer Dioxybenzoesäure.

Macht man die Kohle zur positiven Elektrode, so wird sie desaggregiert. Es bildet sich ein Bodensatz, welcher grofse Mengen Mellogen enthält. Aufser diesem Körper und der oben erwähnten Säure $C_7H_6O_4$ entsteht noch eine Verbindung A von saurer Natur, welche durch Zusatz einer Mineralsäure gefällt wird und bei der Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert. Dieser Körper scheint die Formel $C_{65}H_{48}O_{22}$ zu haben. Kocht man ihn längere Zeit mit angesäuertem Wasser, so spaltet er sich in zwei, die Fehling'sche Lösung reduzierende Säuren; die eine derselben, B, ist fest, unschmelzbar, hat die Formel $C_{44}H_{30}O_{15}$ und ist unlöslich in Wasser und Äther, die andere, C, schmilzt bei 60°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther und hat die Formel $C_{21}H_{20}O_8$. B und C entstehen durch Fixation von 1 Mol. Wasser auf A.

Die Vff. erhielten bei der Elektrolyse einer mit Natriumhydrat versetzten Phenollösung unter anderen Bedingungen noch einen Körper α von der Formel $C_{29}H_{20}O_8$, der sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser in zwei Körper spaltet: den einen nennen die Vff. β von der Formel $C_{17}H_{10}O_5$, den anderen γ, schmelzbar bei 75°, und von der Formel $C_{12}H_{12}O_4$. α besitzt die gröfste Analogie mit A und B, und γ mit B und C. (Gazz. Chim. Ital. **14.** 90.)

Daccomo, *Über Phenolderivate.* In weiterer Verfolgung seiner Arbeiten mit dem von ihm dargestellten *Trichlorometanitrophenol* hat Vf. durch Einwirkung auf die betreffenden Carbonate jetzt auch das Kalium und Bariumsalz jener Verbindung, sowie aus dem letzteren durch Wechselzersetzung mit Magnesiumsulfat auch das entsprechende Magnesiumsalz derselben erhalten. Ferner erhielt er durch Reduktion des Trichlorometanitrophenols mittels naszierenden Wasserstoffes aus Zinn und Salzsäure das Trichlormetamidophenol in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche wenig in Wasser,

dagegen leicht in Weingeist, Äther, Chloroform und Benzin löslich sind. Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen wird durch die Formeln ausgedrückt:

$$C_6H(OH)^1Cl^2(NO_2)^3Cl^4Cl^6 \qquad C_6H(OH)^1Cl^2(NH_2)^3Cl^4Cl^6$$

Um über die Zusammensetzung des letzteren jeden Zweifel zu beseitigen, so wurde aus ihr die Diazoverbindung dargestellt und aus dieser das Trichloronitrophenol rekonstruiert. (Annali Chim. med. farm. 1885. 8; Arch. Pharm. [3.] **23.** 812—13.)

E. Louise, *Über die Benzoylmesitylensäuren.* Das Benzoylmesitylen, dessen Darstellung der Vf. früher (**83.** 216) beschrieben hat, giebt bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zwei Rohprodukte: die *o-* und die *p-Benzoylmesitylensäure,* welche sich zugleich nach der Gleichung:

$$C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_3 + 3O = C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_2COOH + H_2O$$

bilden. Daneben entstehen *Benzoyluvitinsäure*, Kohlensäure, Essigsäure und Benzoesäure. Der Vf. beschreibt die Methode der Darstellung und der Trennung dieser Produkte, sowie verschiedene Salze der genannten Säuren. (Bull. Par. **44.** 418—424. 20. Nov. 1885.)

L. Balbiano, *Über die Konstitution der Monobromanissäure und eine neue Nitrobromanissäure und Amidoanissäure.* Setzt man 5 g Monobromanissäure zu 20 ccm rauchender Salpetersäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und alles löst sich; man giefst in kaltes Wasser, filtriert und löst den Niederschlag in kaltem Ammoniumcarbonat; der unlösliche, durch Krystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Äther gereinigte Rückstand bildet gelbliche, bei 47—48° schmelzende Prismen, von *Dinitrobromanisol,* $C_6H_2(NO_2)(NO_2)(OCH_3)(Br)$. Dieser Körper giebt beim Kochen mit einer kaltgesättigten Lösung von Natriumcarbonat das Natriumsalz des *Dinitrobromphenols,* $C_6H_2(NO_2)_2Br(ONa)$, in Form goldgelber Nadeln, welche beim Erhitzen explodieren, und um die freie Säure zu erhalten, zersetzt man das Salz durch verdünnte Schwefelsäure und erschöpft mit Äther. Durch Krystallisation aus Ätheralkohol erhält man schwefelgelbe, bei 118° schmelzende Krystalle. Das Bariumsalz gleicht im Aussehen dem Kaliumdichromat, ist wenig löslich in kaltem Wasser und enthält $4H_2O$, das Calciumsalz enthält $7H_2O$.

Bei der Darstellung des Dinitrobromanisols bildet sich eine gewisse Menge eines Mononitroderivates, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)Br$, welches in den Mutterlaugen bleibt. Man reinigt es durch Kochen mit Natriumcarbonat, wodurch das Dinitroderivat zersetzt wird, und Verjagung des Mononitroderivates mit einem Strom Wasserdampf. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, bildet es weifse, bei 105° schmelzende Nadeln; es ist identisch mit dem von Städel neulich erhaltenen Körper.

Das Bromdinitrophenol, welches durch Zersetzung des Dinitrobromanisols mit Natriumcarbonat erhalten wird, schmilzt bei 118°, es ist bereits von Laurent 1841 dargestellt. Seine Strukturformel ist $C_6H_2(OH)^1Br^2(NO_2)^4(NO_2)^6$.

Bromnitroanissäure $C_6H_2(NO_2)Br(OCH_3)CO_2H$. Der in Ammoniumcarbonat lösliche Anteil (siehe oben) giebt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine gelblichweifse Säure, welche man durch Umwandlung in das Bariumsalz reinigt. Die freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen weifsen, in Wasser unlöslichen, bei 182° bis 183° schmelzenden Nadeln. Die Salze sind löslich. Das Natriumsalz krystallisiert mit $3H_2O$, das Kaliumsalz bildet verfilzte Nadeln mit $2H_2O$, das Silbersalz löst sich in siedendem Wasser und krystallisiert beim Abkühlen in weifsen Nadeln. Der Äthyläther krystallisiert in kleinen weifsen, bei 85—86° schmelzenden, in Alkohol und Äther löslichen Nadeln.

Amidobromanissäure, $C_6H_2Br(NH_2)(OCH_3)(CO_2H)$. Diese erhält man durch Reduktion des Nitroderivates durch Schwefelammonium in der Wärme, Abdampfen und Wiederaufnehmen mit warmer Salzsäure, worauf beim Abkühlen das Chlorhydrat krystallisiert. Dasselbe löst man in siedendem Wasser bei Gegenwart von Tierkohle und Natriumacetat und vollendet die Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol bei 50°. Man erhält weifse Nadeln, welche sich an der Luft bräunen und bei 185—187° schmelzen. Das Chlorhydrat wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Die Salze sind sehr löslich in Wasser.

Amidoanissäure, $C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(CO_2H)$. Das Bromderivat wird in der Wärme mit granuliertem Zink und Salzsäure behandelt; es giebt dabei sein Brom ab und liefert die Amidosäure. Letztere, durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, bildet feine weifse, bei 204—205° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das Silbersalz ist unlöslich in siedendem Wasser und schwärzt sich im Lichte. Diese Amidoanissäure ist von

der von ZININ dargestellten verschieden; sie ist die zweite Isomere, welche nach der Theorie vorausgesehen werden kann; Zininsäure, Schmelzpunkt 180°, Formel:

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NH_2)^2(CO_2H)^4.$$

Neue Säure: Schmelzpunkt 204—205°, Formel:

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NH_2)^3(CO_2H)^4.$$

(Gazz. Chim. Ital. **14**. 234.)

M. Roberts, *Über Hopeïn.* (D. Med. Ztg. **6**. 878. New-York.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Maquenne, *Über die Gegenwart von Methylalkohol in den Destillationsprodukten der Pflanzen mit Wasser.* Die Blätter verschiedener Pflanzen (Spindelbaum, Epheu, Mais, Brennessel, Raygras, Topinambour, Lilie, Dahlia) wurden mit Wasser destilliert und das Destillat untersucht. Dasselbe enthielt immer gewisse, mitunter beträchtliche Mengen Methylalkohol, welche in einzelnen Fällen (Nesseln) bis etwa auf 3 p. m. der Trockensubstanz stieg.

Dieser Methylalkohol existiert entweder fertig gebildet in den Pflanzen, oder er entsteht bei der Destillation aus irgend einer anderen darin enthaltenen Verbindung. (C. r. **101**. 1067—69. [23.] Nov. 1885.)

A. Pabst, *Über den Himbeersaft.* Der zur Untersuchung benutzte Saft war aus frischen, sorgfältig gereinigten Himbeeren und durch Koagulation der Pektinstoffe bereitet worden. Die Analyse ergab im Mittel 99,5 g bei 100° getrockneten Extrakt und 3,90 g Asche. Letztere besitzt eine alkalische Reaktion. Der Saft enthält Äpfelsäure und Citronensäure und reagiert sauer. Die Acidität entspricht per Liter 13,7 g Schwefelsäurehydrat.

Um die darin enthaltenen Zucker zu bestimmen, wurden 25 ccm des frischen Saftes mit 225 ccm 40prozentigem Alkohol verdünnt, zwei Tage stehen gelassen und dann filtriert. 10 ccm des Filtrates wurden im Vakuum eingedampft; der erhaltene Rückstand entsprach 107 g per Liter Saft. Der auf Zusatz von Alkohol erhaltene Niederschlag ist unbedeutend und besteht aus Gummi und Proteïnsubstanzen.

Ferner wurden 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit im Vakuum verdampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und durch Tierkohle entfärbt; das klare Filtrat lenkte die Polarisationsebene um — 14′ ab; eine Zuckerbestimmung mit FEHLING'scher Lösung ergab 71,4 g Zucker per Liter; durch Inversion wurde hieran nichts geändert. Der Zucker besteht also ausschliefslich aus Lävulose und Glykose im Verhältnis von etwa 46 g der ersteren zu 25 g der zweiten.

Der Farbstoff der Himbeeren wurde nach dem Verfahren von GLÉNARD dargestellt, indem man den Saft in verschiedenen Fraktionen durch Bleisubacetat fällte, solange der Niederschlag schwach gefärbt ist; dann wurde das Filtrat mit einem geringen Überschufs von Subacetat versetzt, der neue Niederschlag im Vakuum getrocknet, mit Sand zerrieben, in eine Extraktionsröhre gebracht, mit Äther, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt war, dann mit reinem Äther extrahiert, so lange dieser noch sauer reagierte; der Äther wurde hierauf durch einen Strom Kohlensäure beseitigt und der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, welcher den Farbstoff löst. Die alkoholische Lösung im Vakuum verdampft, hinterliefs einen Rückstand, den man mit Wasser aufnahm, wodurch der Farbstoff gelöst und eine kleine Menge brauner Substanz zurückgelassen wurde. Der rote Farbstoff ist also sowohl in Wasser, als in Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Amylalkohol entzieht der wässerigen Lösung ein Produkt, welches mehr gelblich gefärbt ist und Ammoniak kirschrot färbt, während die wässerige Lösung mit demselben Reagens violett wird. Diese Reaktion scheint anzudeuten, dafs in der Himbeere zwei Farbstoffe sind. (Bull. Par. **44**. 363—66. 5. Nov. 1885.)

Th. Weyl und **Citron**, *Über die Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers.* In einem normalen menschlichen Harn wurde durch Destillation mit Schwefelsäure Salpetersäure nachgewiesen (es geht salpetrige Säure über), dann eine andere Quantität desselben Harns stehen gelassen, bis das anfangs gebildete Nitrit wieder verschwunden war; nunmehr gab der Harn bei Destillation mit Schwefelsäure keine salpetrige Säure mehr. Für *Demonstrationszwecke* empfehlen die Vff. zum Nachweis der Salpetersäure im Harn, Bier, Wein etc. einen einfachen Apparat (s. das Orig.). Den Harn des Hundes fanden die Vff., wie

Röhmann, frei von Salpetersäure; auch nach Fütterung mit Chlorammonium, Alkalien und beiden Substanzen zusammen, trat keine Salpetersäure auf. Eingegebenes Kaliumnitrat wird nach den Vffn., in Übereinstimmung mit Röhmann, vom Hunde nur zum kleinsten Teile unzersetzt durch den Harn ausgeschieden. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure diente die Schulze'sche Methode der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Eisenchlorür. Nach Röhmann's Vorgang wurde der Harn eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und zur Bestimmung benutzt. Den Harn erhielten die Vff. beim Eindampfen bei alkalischer Reaktion, da bei saurer Reaktion etwas Salpetersäure verloren gehen kann. Dem Harn zugesetztes Kaliumnitrat wurde fast absolut genau wiedergefunden. Statt der Alkoholextraktion benutzten die Vff. auch die Fällung mit essigsaurem Blei; auch dieses Verfahren lieferte zuverlässige Resultate. — Im Mittel einer grofsen Zahl eigener und einiger fremder Beobachtungen enthält 1 l Harn 42,3 mg Salpetersäure (N_2O_5). Gröfsere Zahlen wurden bei einer Rekonvalescentin von Magenkatarrh gefunden = 144,4 mg und bei zwei Typhusfällen (Mittel des ersten Falles 97,6), dagegen zeigte sich die Salpetersäure in drei Fällen von Diabetes mellitus konstant vermindert. Die 24stündige Ausscheidung betrug dabei zwischen 15,2 und 52,4 mg (im Orig. wohl irrtümlich 5,24 Ref.), die in 1 l enthaltene Quantität 6,9—25,7 mg). (Virchow's Arch. **101.** 175; Med. C.-Bl. **23.** 883—84.)

Olof Hammarsten, *Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen.* Bei der Untersuchung des aus der Weinbergsschnecke (Helix pomatia) gewinnbaren Mucin hat man ein Präparat mit einem N-Gehalt von nur 8,6 p. c. gefunden; diesen niedrigen N-Gehalt leitete Landwehr von einer Beimengung von Achrooglykogen her. Vf. zeigt nun, dafs das durch Extraktion des ganzen Tieres gewonnene Mucin ein Gemenge von mindestens zwei Mucinarten ist. Die Manteloberfläche des lebenden Tieres sondert bei Reizung ein durch reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk weifses, rahmähnliches Sekret ab (*Mantelmucin*), während von dem Fufse ein heller, glasiger Schleim secerniert wird (Fufsmucin). Aufserdem enthält die Eiweifsdrüse der Schnecke eine Proteïnsubstanz und die Leber ein *Nucleoalbumin*, welche aus der wässerigen Lösung, gleichwie die Mucine, durch überschüssige Essigsäure gefällt wird. Das Mantelmucin ist nur äufserst wenig löslich in Wasser; mit wenig Wasser angerührt, wird es innerhalb 24—48 Stunden in eine wasserdünne, leicht filtrierende Substanz verwandelt; dasselbe ist der Fall, wenn man mit wenig Wasser angerührtes Mucin in eine grofse Menge 0,01 prozentige Kalilauge einträgt, aber nach etwa drei Tage langem Stehen verändert sich dabei das Mucin derart, dafs es durch überschüssige Essigsäure nur wenig oder gar nicht gefällt wird. Das durch Essigsäure abgeschiedene und sorgfältig gereinigte (s. Orig.) Mantelmucin, das übrigens frei von Glykogen war, ist in sehr verdünnten Alkalien fast unlöslich, während das einmal durch Alkali verdünnte Mantelmucin sich zu solchen verdünnten Alkalien wie typisches Mucin verhält; danach hält Vf. dafür, dafs das Sekret der Manteloberfläche nur eine mucinbildende Substanz, ein *Mucinogen* enthält, das schon durch Einwirkung höchst verdünnter Alkalilösungen in typisches Mucin übergeführt wird. Das Mucinogen enthielt C 50,3, H 6,84, N 13,62, S 1,71 p. c., die durch Alkali veränderte Substanz, das eigentliche Mucin 13,47 p. c. N und 1,79 p. c. S. Wenn das Mantelmucin direkt in Wasser aufgesammelt wird, macht es eine Veränderung durch derart, dafs es erst in eine durch Essigsäure fällbare, von dem Mucin nur durch die physikalische Beschaffenheit sich unterscheidende Substanz und dann in einen peptonähnlichen Stoff übergeführt wird. Bei drei- bis fünfstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine Spur reduzierender Substanz, die nachweisbar nicht von einer Verunreinigung mit Glykogen herrührt. Durch Behandeln mit 10—15 prozentiger Kalilauge gelingt es, aus dem Mantelmucin eine ganz stickstofffreie, rechtsdrehende, mit dem tierischen Gummi von Landwehr übereinstimmende Substanz darzustellen, welche beim Kochen mit Säuren einen reduzierenden, nicht gärungsfähigen Körper liefert; daneben entstehen als Zersetzungsprodukte des Mantelmucins durch Alkalieinwirkung ein Albuminat und Pepton (unter NH_3-Abspaltung). Der aus ganz schwach alkalischen Lösungen des Fufsmucins durch Essigsäure erhaltene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge zweier Stoffe, von denen der eine, in verdünnter Salzsäure löslich, ca. 16 p. c. N, wie die Eiweifsstoffe, hatte, während der andere einen dem Mucin nahekommenden N-Gehalt von 13,56 p. c. besafs. Das reine Fufsmucin ergab 13,66 p. c. N und 1,6 p. c. S, der Schwefelgehalt ist also geringer wie im Mantelmucin. Ferner unterscheidet sich ersteres dadurch von letzterem, dafs seine kochsalzhaltige Lösung mit Essigsäure nicht angesäuert oder vollständig neutralisiert werden kann ohne Trübung; auch das Fufsmucin giebt bei anhaltendem Sieden mit verdünnter Mineralsäure eine geringe Menge von reduzierender Substanz. Das Wasserextrakt der Eiweifsdrüse enthält weder Glykogen noch Zucker, aber eine Proteïnsubstanz, aus welcher ein Kohlehydrat sich abspalten läfst. Diese Substanz, aus dem Wasserextrakt der frischen Drüse durch Essigsäure ausgefällt, ergab nur 6,08 p. c. N und 0,62 p. c. S,

UNIVERSITY

sowie 0,47 p. c. P. Werden daher die ganzen Tiere mit Wasser extrahiert und das Wasserextrakt mit Essigsäure gefällt, so muſs dieses Proteïd neben dem Mucin niedergeschlagen werden, und dadurch kann der ursprüngliche N-Gehalt (13,6 p. c.) des Schneckenmucins leicht bis auf 8—9 p. c. herabgedrückt werden. Das Glykoproteïd kann teils durch Sieden mit Säuren, teils durch Alkalieinwirkung in Eiweiſs und Kohlehydrat gespalten werden; bei der Spaltung durch Ätzkali entsteht ein linksdrehendes Kohlehydrat von der Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$, das durch Speichel nicht in Zucker übergeführt wird; Vf. nennt es tierisches Sinistrin, beim Sieden des Glykoproteïds oder des Sinistrins mit verdünnter Mineralsäure entsteht aus dem Sinistrin ein gärungsfähiger, rechtsdrehender Zucker, der sich wie Glykose verhält. Das aus dem Wasserextrakte der frischen Schneckenleber durch Essigsäure abgeschiedene Nucleoalbumin ist eisenhaltig, enthält 14,33 p. c. N, 1,06 p. c. S, 0,42 p. c. P und liefert bei der Pepsinverdauung Nucleïn. Demnach ist das Mucin der Weinbergsschnecke ein Gemenge von wahrem Mucin mit dem Glykoproteïd der Eiweiſsdrüse, dem Nucleoalbumin, der Leber und LANDWEHR's Achrooglykogen. Die Mucine sind unzweifelhafte chemische Individuen, zusammengesetzte Proteïde, aus denen beim Sieden mit Säuren durch Spaltung eine reduzierende Substanz entstehen kann. Zu derselben Anschauung ist übrigens unabhängig vom Vf. auch LANDWEHR gelangt. (Arch. f. d. ges. Physiol. **36.** 373; Med. C.-Bl. **23.** 884—886.)

R. H. Saltet, *Über die Bedeutung der eſsbaren Schwämme als Nahrungsmittel für den Menschen.* (Arch. f. Hygieine. **3.** 443—63. Apr. 1885. Amsterdam.)

Stanislaus Klikowicz, *Über den Einfluſs einiger Arzneimittel auf die künstliche Magenverdauung.* (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. **102.** 360—96. Chem. Laboratorium d. pathol. Instituts Berlin.)

W. Th. Smith, *Versuche über die Wirkung des narkotischen Prinzips des Hopfens II.* (D. Med. Ztg. **6.** 877. London.)

Corfield, *Die römischen Wasserleitungen von Lyon.* (Vortrag in der Jahresvers. des groſsbritannischen Sanitary Institute am 9. Juli 1885; D. Vierteljahrschr. f. öff. Gesundheitspflege. **17.** 629—30.)

J. v. Fodor, *Mitteilungen aus dem hygieinischen Institut der Budapester Universität* (Schluſs vgl. **85.** 508).

14. *Über das Sommerklima in Wohnungen,* von D. FUCHS.

15. *Über die Luft in Buchdruckereien,* von A. v. RÓZSAHEGYI.

16. *Über das Arbeiten in komprimierter Luft,* von demselben. (Arch. f. Hygieine. **3.** 520—528.)

Max Wolff, *Über die Desinfektion durch Temperaturerhöhung.* (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. **102.** 81—148. Pathol. Institut Berlin.)

Ed. Schär, *Über einige pharmakognostische Verhältnisse der „Nux vomica“.* (Naturf.-Vers. in Straſsburg; Arch. Pharm. [3.] **23.** 779—87.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Coloriano, *Analyse des Stauroliths.* Das analysierte Mineral stammte vom St. Gotthardt. Die Analyse ergab 9,13 Eisenoxydul, 6,83 Eisenoxyd, 54,20 Thonerde, 27,38 Kieselerde und 1,43 Wasser. (Bull. Par. **44.** 427. 20. Nov. 1885.)

Joseph P. Jödings und **Whitman Cross,** *Über das verbreitete Voryommen von Allanit als ein accessorischer Bestandteil einiger Felsarten.* (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 108—111. August.)

Samuel L. Penfield, *Krystalle von Analcit von Phoenix-Mine am Lake Superior Copper Region.* (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 112—13. 12. Mai. (August.)

Otto Jung, *Beitrag zur Kenntnis des Daphnetins.* Eine Wasserbestimmung in dem bei 254° schmelzenden Daphnetin bei 230° ergab ein Mittel 5,38 p. c. Wasser, welches am besten der Formel $9C_9H_6O_4 + 5H_2O$, welche 5,32 p. c. Wasser verlangt, entspricht. Hiermit ist zugleich festgestellt, daſs die Isomerie mit dem Äskuletin sich nicht auch bis auf die Gleichheit des Krystallwassergehaltes erstreckte. Bei der Äthylierung des Daphnetins wurde *Diäthyldaphnetin,* $C_9H_4O_2(OC_2H_5)_2$, und das *Monoäthyldaphnetin,* $C_9H_5O_3(O.C_2H_5)$, erhalten. Ersteres krystallisiert in bei 72° schmelzenden Nadeln, letzteres in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 155°. Das bei der Methylierung gewonnene *Dimethyldaphnetin* schmilzt bei 116°.

Aus einer Lösung des Diäthyldaphnetins in Schwefelkohlenstoff scheidet sich nach Zusatz von Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, das *Monobromdiäthyldaphnetin*, $C_{13}H_{13}O_4Br$, in farblosen faserigen Krystallen vom Schmelzpunkt 115° aus. Wird die alkoholische Lösung dieses Bromderivates mit frisch bereitetem alkoholischen Kali, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, gekocht, so erhält man nach dem Ansäuern des Reaktionsproduktes mit Salzsäure die *Diäthyldaphnetilsäure*, $C_{13}H_{14}O_5$, in asbestartigen feinen Krystallen vom Schmelzpunkt 154° C. Wie die von FITTIG und EBERT studierte Cumarilsäure, und wie die analogen Verbindungen aus dem Umbelliferon und Äskuletin nimmt die Säure mit Natriumamalgam noch 2 Atome Wasserstoff auf, *Hydrodaphnetilsäure* liefernd. Das Kalksalz der Diäthyldaphnetilsäure bildet farblose schimmernde Blättchen und liefert bei der trocknen Destillation ein Öl, welches man in größerer Menge durch Erhitzen diäthyldaphnetinsauren Silbers (auf ca. 300° im Kohlensäurestrom) gewinnt. Dieses Öl ist das *Diäthyldaphneton*, $C_{12}H_{14}O_3$, siedet bei 260°, erstarrt selbst bei einer Temperatur von —25° noch nicht und zeichnet sich durch einen äußerst penetranten, in verdünnten Lösungen angenehmen Geruch aus. Machten die Resultate dieser Versuche es schon sehr wahrscheinlich, daß in dem Daphnetin ein Cumarinkern enthalten sei, so bestätigen die nachfolgenden Experimente, welche darauf gerichtet waren, durch Sprengung der Laktonverbindung zu den beiden Cumarsäuren vergleichbaren Körpern zu gelangen, diese Ansicht auf das bestimmteste.

Dampft man die Lösung, welche man erhält, wenn man je 1 Mol. Diäthyldaphnetin mit je 2 Mol. Natriumhydrat in wässeriger Lösung erwärmt, zur Trockne ein, so bleibt ein gelbes krystallinisches Natronsalz zurück, welches wahrscheinlich die Natronverbindung einer Diäthoxycumarinsäure ist. Dasselbe Salz erhält man aus alkoholischen Lösungen von Diäthyldaphnetin mit solchen von Natriumhydroxyd; es scheidet sich als ein in kurzen Prismen krystallisierender Körper aus, der auf Säurezusatz wieder in Diäthyldaphnetin übergeht. Wird dieses Natronsalz mit Jodäthyl behandelt, so erhält man neben zurückgebildetem Diäthyldaphnetin den Äthyläther der *β-Triäthyldaphnetinsäure*, $C_{15}H_{20}O_5$, aus welchem man die freie Säure durch Verseifen erhält. Letztere schmilzt ohne Zersetzung bei 193°, ist einbasisch und geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam leicht in die *Triäthoxyphenylpropionsäure* (Hydrotriäthyldaphnetinsäure), Schmelzpunkt 85°, über. Die *α-Triäthyldaphnetinsäure* stellt man dar, indem man 5 g in verdünntem Alkohol gelösten Diäthyldaphnetins mit 2½ g Kaliumhydrat und 6½ g Jodäthyl (d. h. 1 Mol. $C_{13}H_{14}O_4$ auf 2 Mol. KOH und 2 Mol. C_2H_5J) in einer eingeschlossenen Röhre so lange schüttelt, bis alles gelöst ist. Nach zwölfstündigem ruhigen Stehen versetzt man mit Wasser und einer gerade zur Neutralisation nötigen Menge Salzsäure. Das dabei sich abscheidende Öl ist ein Gemenge der β- und α-Säure mit Diäthyldaphnetin, aus welchem man zunächst das letztere mittels einer Natriumdicarbonatlösung abscheiden kann. Aus dem Filtrat fällt man mit Salzsäure die beiden Säuren und trennt diese mit wenig kaltem Alkohol, wobei die β-Säure zurückbleibt. Aus dem Filtrat erhält man nach Wasserzusatz die α-Triäthyldaphnetinsäure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 173° schmilzt. Die Säure ist eine äußerst labile Verbindung, der Einfluß des Lichtes auf die feuchte Verbindung, kurzes Stehenlassen mit verdünnter Salzsäure u. s. f., führen die durch vielleicht ganz geringe Verunreinigung gelblich gefärbten Krystalle unter vorübergehender Bildung eines ölartigen Gemenges in die höher schmelzende isomere β-Säure über.

Oxydiert man die Triäthyldaphnetinsäure mittels Kaliumpermanganat in ihrer Lösung mit Natriumcarbonat, so erhält man neben der *Triäthoxybenzoesäure*, $C_{13}H_{18}O_5$, Schmelzpunkt 100,5°, auch Triäthoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 70°. Die Säure liefert mit den Schwermetallen meist schwer lösliche, wohlcharakterisierte Salze, während diejenigen der Alkalien und Erden leichter löslich sind. Vf. hat das Silber- und Barytsalz einer Analyse unterworfen. Diese aus dem Daphnetin gewonnene Triäthoxybenzoesäure ist identisch mit der Triäthylpyrogallocarbonsäure von W. WILL und K. ALBRECHT (Ber. Chem. Ges. **17**. 2098). Das Silbersalz liefert bei möglichst gelinder Temperatur im Kohlensäurestrom zersetzt den bei 39° schmelzenden Triäthyläther der Pyrogallussäure, $C_{12}H_{18}O_3$, (vgl. HOFMANN, **78**. 436).

Für die Frage der Konstitution des Daphnetinmoleküls ergaben sich aus den vorstehenden Ergebnissen folgende Gesichtspunkte:

1. Das Daphnetinmolekül enthält zwei freie Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzbar sind. 2. In dem Daphnetin ist ein Cumarinkern enthalten. 3. Die relative Stellung der Seitenketten ist dieselbe, wie bei der Pyrogallocarbonsäure, resp. die an den Benzolkern angelagerten Sauerstoffatome haben dieselbe Lage, wie im Pyrogallol.

Es folgt daraus für den die Molekulargröfse des Daphnetins ausdrückenden Atomkomplex, $C_9H_6O_4$, die Strukturformel:

$$
C_6H_2\begin{array}{ll}
-CH{=}CH-CO & 1 \\
-O\text{———} & 2 \\
-OH & 3 \\
-OH & 4
\end{array}
$$

(Inaug.-Dissert. 18. Juli 1885. Berlin.)

Charles Upham Shepard, *Über den Meteorit von Fomatlán, Jalisco, Mexico.* (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 105—108. 18. April [August]. Charleston.)

7. Analytische Chemie.

Rob. B. Warder, *Eyster's Schema für die qualitative Analyse* (vgl. **85.** 713). (Amer. Chem. Journ. **7.** 110—12. 9. Mai [Juli]. Purdin-Universität, Lafayette, Ind.)

A. Streng, *Über einige mikroskopisch-chemische Reaktionen.* Prüfung auf Silber, Antimon, Barium, Weinsäure, Schwefelsäure.

Um bei *mikroskopisch-chemischen* Untersuchungen einen *Niederschlag von einer Lösung zu trennen,* soll man einen etwa 2 mm langen Streifen Filtrierpapier anfeuchten und so auf den schief stehenden Objektträger legen, dafs die Lösung durch Kapillarattraktion aufgesogen wird. Stellt man dann einen zweiten Objektträger unter das Ende des nach abwärts gebogenen Papierstreifens, so ist in kurzer Zeit die Lösung durch eine Art Hebewirkung auf den zweiten Objektträger filtriert, während der Niederschlag auf dem ersten zurückbleibt. (24. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilk. zu Giefsen 1885. 54—55; Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 429—30.)

Leop. Dippel, *Einige neue Mikroskopformen.* (Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 37—40. Darmstadt.)

Wilhelm Behrens, *Winkel's Mikrometerokular mit vertikal beweglichem Mikrometer.* (Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 41—43. Göttingen.)

Wilhelm Behrens, *Bernsteinlack zum Verschliefsen mikroskopischer Präparate.* (Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 54—57. Göttingen.)

M. Löwit, *Ein heizbarer Objekttisch für starke Vergröfserungen.* (Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskop. **2.** 43—46. Prag.)

Ernst von Fleischl, *C. Reichert's neuer beweglicher Objekttisch.* (Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskop. **2.** 289—300. Wien.)

L. Heydenreich, *Über den besten Deckglaskitt.* Die Zusammensetzung des vom Vf. vorgeschlagenen Kittes ist etwa folgende: 25 Tle. Bernstein, 25 Tle. Copal, 50 Tle. Leinölfirnis (mit Manganborat, gekochtes), 50—60 Tle. Ol. Lavendulae und 40—60 Tle. künstlicher Zinnober (Eosin oder Zinnober). (Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 333—338. Petersburg.)

Hans Gierke, *Färberei zu mikroskopischen Zwecken.* Campecheholz oder Blauholz. Krapp und seine Farbstoffe. Alkanna. Orseille. Indigcarmin. Anilinfarben. Anthracen. Die Metalle und ihre Salze. (Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2.** 13—36. 164—221. Breslau.)

J. Mühe, *Zur Prüfung von Jodkalium.* Bei den Kontroversen, welche zwischen chemischen Fabriken, resp. Drogenhandlungen und Apothekern bezüglich der Reinheit der pharmazeutischen Präparate bestehen, spielt nicht selten die Beschaffenheit der Reagenzien eine hervorragende Rolle.

Veranlassung zu dieser Notiz gab die Untersuchung von Jodkalium aus zwei renommierten Fabriken; die Prüfung erstreckte sich besonders auf einen Gehalt der Salze an Jodsäure und wurde nach Angabe von H. Hager (Kommentar zu Ph. G. II S. 158) mit Liquor Amyli volumetrisch ausgeführt. Die Lösungen beider Präparate gaben, nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure mit dem Liquor Amyli volumetrisch der Ph. G. versetzt, sofort eine deutlich blaue Färbung. Bei einer Wiederholung der Versuche mit frisch bereiteter Stärkelösung blieben indes die Jodkaliumlösungen auffälligerweise unverändert, während ein neuer Versuch zeigte, dafs die schon länger aufbewahrte Stärkelösung allein eine Bläuung der Jodkaliumlösung verursachte. Eine nähere Untersuchung des erwähnten Liquor Amyli volumetr. ergab nun, dafs derselbe stark sauer reagierte, und hatte diese freie Säure genügt, aus dem Jodkalium das Jod abzuscheiden. (Pharm. Centralh. **26.** 552—53. Nov. 1885. Hildesheim.)

M. A. von Reis, *Eine Vereinfachung der Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors.* (Rep. anal. Chem. **5.** 381—89. Dez. [Okt.] 1885. Aachen.)

Wilhelm Kalmann, *Neue Methode zur Bestimmung in Roheisen und Stahl.* Der Vf. hat eine neue Methode ausgearbeitet, die bei gleicher Genauigkeit rascher zum Ziele führt und leichter auszuführen ist, als die Molybdänmethode.

Man wägt je nach dem Phosphorgehalte der Probe 1—10 g derselben in einem Platintiegel ab, mengt mit ca. der ein- bis zweifachen Menge eines Gemisches aus zwei Teilen gebrannter Magnesia und einem Teile kohlensauren Natronkalis, erhitzt auf einem Bunsenbrenner, zuerst im geschlossenen, sodann im schief gelegten offenen Tiegel durch eine Stunde und rührt hierbei mehrere Male (beiläufig alle zehn Minuten) mit einem Platinspatel um. Nach dem Erkalten bringt man die pulverige Masse aus dem Tiegel in ein Becherglas und laugt mit Citronensäurelösung unter Erwärmen aus.

Man mufs soviel Citronensäure nehmen, dafs die Flüssigkeit auch nach dem Erwärmen eine saure Reaktion zeigt. Man filtriert nun ab und wäscht zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit einer ca. einprozentigen Citronensäurelösung aus, bis eine Probe des Filtrates mit Chlorammonium und Ammoniak auch nach einigem Stehen keine Trübung mehr zeigt.

Die allererste Partie des Filtrates geht gewöhnlich etwas trübe durchs Filter, weshalb man dieselbe nochmals aufgiefsen mufs. Der Niederschlag wäscht sich leicht aus, und es filtriert die Flüssigkeit ziemlich rasch. Nach dem Auswaschen versetzt man das Filtrat mit Chlorammoniumlösung, sodann mit ca. ein Viertel des Volums konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und rührt einige Zeit mit dem Glasstabe um, wobei der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia ausfällt.

Man läfst nun so lange stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giefst die klare Flüssigkeit möglichst sorgfältig von dem Niederschlage durch ein Filter ab, löst letzteren in Salzsäure und fällt neuerdings mit Ammoniak. Es fällt hierbei die phosphorsaure Ammonmagnesia grobkrystallinisch und kann schon nach einer halben bis einer Stunde abfiltriert werden. Man unterlasse nicht die Vorsichtsmafsregel, den ersten Niederschlag nochmals zu lösen und auszufällen, da man sonst häufig zu hohe Resultate erhält. Der Niederschlag von NH_4MgPO_4 wird nun auf bekannte Art weiter behandelt und sodann die Phosphorsäure in Form von pyrophosphorsaurer Magnesia gewogen.

Diese Methode beruht demnach darauf, dafs sich beim Glühen von Eisen mit MgO und $KNaCO_3$ der Phosphor ganz oxydiert, das entstandene Phosphat in Citronensäure löslich ist, und das in Lösung gegangene Eisen bei Gegenwart von Citronensäure durch Ammoniak nicht gefällt wird. (Monh. f. Chem. **6.** 818—20. Nov. 1885.)

Errico de Renzi, *Chemische Reaktion des Blutes.* (Virchow's Arch. f. patholog. Anat. und Physiol. **102.** 218—20. Neapel.)

Max Einhorn, *Die Gärungsprobe zum qualitativen Nachweise von Zucker im Harn.* Die vom Vf. ausgeführten Versuche führten zu folgenden Schlüssen: 1. Der Harn giebt günstigere Bedingungen für die Gärung als Wasser, und zwar übt die Konzentration desselben einen günstigen Einflufs aus. 2. Zusätze von Salzen oder anderen Substanzen sind bei Anstellung der Gärungsprobe nicht notwendig. 3. Man kann vermittels der Gärungsprobe ohne weiteres, wenn man gleiche Hefequantitäten nimmt, noch $^1/_{10}$ p. c. Zucker erkennen. 4. Durch zehn Minuten langes Kochen des Harns gelingt es sogar, noch $^1/_{20}$ p. c. Zucker nachzuweisen. 5. Beweisend für Zucker ist nur eine mehr oder weniger beträchtliche Differenz zwischen dem gröfseren Gasvolum des Untersuchungsharns zu dem kleineren Gasvolum (Gasblase) des normalen, in genau derselben Weise behandelten Kontrollharnes. Der Nachweis von Kohlensäure allein im entstandenen Gase des Untersuchungsharns beweist noch nicht Zucker, und ebensowenig genügt der Nachweis von Alkohol, resp. Jodoform bildender Substanzen im gegorenen Harn hierzu, wo es sich um kleine Quantitäten Zucker handelt. Das von E. Salkowski und Leube (Die Lehre vom Harn, S. 223) angegebene Verfahren, welches in einer Ausfällung des Zuckers mit Kupferoxydhydrat besteht, gestattet, noch $^1/_{20}$ p. c. Zucker sicher nachzuweisen. (Virchow's Arch. f. pathol. Anat. und Physiol. **102.** 263—85. Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts Berlin.)

Oscar C. S. Carter, *Über die Entdeckung von Verfälschungen in Ölen.* Vf. weist darauf hin, dafs bei den Untersuchungen von Ölen nicht eine einzelne Reaktion, sondern das Verhalten der zu untersuchenden Öle allen für die Prüfung empfohlenen Reagenzien gegenüber mafsgebend sein mufs. (Amer. Chem. Journ. **7.** 92—96. Juli. Central High School, Phila.)

Focke, *Nachweis von Mineralöl und Harzöl in fetten Ölen, Oleïnen und Walkfetten.*

Von dem gut durchmischten Materiale werden etwa 20 g mit 8—10 g Kalihydrat unter Zufügen von 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade verseift, nach vollendeter Verseifung der Alkohol verjagt, die Seife in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Sobald die ausgeschiedenen Fettsäuren eine klare Schicht bilden, läſst man erkalten, zieht darauf die saure wässerige Lösung mittels Heber möglichst weit ab, mischt die Fettsäuren von neuem mit kaltem oder lauwarmem Wasser gut, läſst absetzen, entfernt das Wasser und wiederholt diese Operation so oft, bis das Wasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Die Fettsäuren (resp. das Gemisch derselben mit etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffen) werden in Äther gelöst, die Lösung wird filtriert, der Äther durch Destillation oder Verdunsten entfernt und das Gewicht des Rückstandes bestimmt. Bei der Untersuchung von Oleïnen und Walkfetten kann man, wie Versuche gezeigt haben, beim Verdunsten auf dem Wasserbade keine absolute Gewichtskonstanz verlangen, da sowohl die Fettsäure, als auch die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe selbst bei gelindem Erwärmen stetig abnehmen, wenn auch nur in geringem Maſse. Man thut daher gut, das Erwärmen zu unterlassen, sobald die Gewichtsabnahme nach je viertelstündigem Erwärmen sich nur noch in den Zentigrammen bewegt. Bei Oleïnen erhält man gewöhnlich 97—98 p. c. der angewendeten Substanz, bei den Walkfetten, dem höheren Gehalt an neutralem Fett entsprechend weniger. Etwa 10 g der Fettsäuren (oder des Gemisches) werden nun in einem geräumigen Kolben gewogen und in 50 ccm Alkohol gelöst; der Lösung wird nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn tropfenweise starke Natronlauge (1 : 3), bis ein kleiner Überschuſs an Natron vorhanden ist, und dann schnell 100 ccm Petroleumäther zugesetzt. Der letztere darf keine über +100° C. siedenden Kohlenwasserstoffe enthalten (womöglich keine über +80° C. siedenden), muſs also nötigenfalls hiervon durch Destillation befreit werden; die alkoholische Seifenlösung darf vor dem Zusatz des Petroleumäthers nicht erstarrt sein; anderenfalls muſs sie durch gelindes Erwärmen wieder flüssig gemacht werden. Nachdem man die Flüssigkeiten durch kräftiges Schütteln gemischt hat, läſst man sich die Alkohol- und die Petroleumätherlösungen trennen, setzt, sobald dies geschehen, etwa 500 ccm Wasser zu, mischt die Flüssigkeit durch Schwenken und gelindes Schütteln einige Male und stellt dann zur Klärung beiseite. Ist dieselbe erfolgt, so wird die wässerige Seifenlösung mittels Hebers fast vollständig abgezogen und die Petroleumätherlösung nochmals in gleicher Weise mit etwa 300 ccm Wasser behandelt. Die ätherische Lösung wird sich jetzt meist nicht vollständig klären; um eine klare Lösung zu erhalten, entfernt man mittels Heber den gröſsten Teil der wässerigen Lösung und läſst dann in dünnem Strahl unter kreisender Bewegung 10 ccm Alkohol in die ätherische Lösung laufen. Nach 5—10 Minuten hat sich die Petroleumätherschicht vollständig geklärt, so daſs man den gröſsten Teil derselben klar abgieſsen, den Rest mittels Scheidetrichter von der wässerigen Seifenlösung trennen kann. Statt der zugefügten 100 ccm Petroleumäther wird man gewöhnlich 80—85 ccm klare Lösung erhalten; man bringt dieselbe in ein groſses hohes Uhrglas, welches man in ein weites flaches stellt, und verdunstet den Petroleumäther durch gelindes Erwärmen. Durch das Unterstellen eines weiteren flachen Uhrglases vermeidet man jeden Verlust durch Überkriechen.

Für den Nachweiſs des Mineralöles allein, resp. dessen quantitative Bestimmung, ist das oben angegebene sorgfältige Auswaschen der aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren natürlich überflüssig, ebenso eine vollständige Trennung derselben von der wässerigen Lösung. Die kleine Mühe aber, welche diese Arbeit macht, wird reichlich dadurch belohnt, daſs man durch Titration der Fettsäuren gleichzeitig das beste Mittel an der Hand hat, die Mineralölbestimmung zu kontrollieren; die Summe der erhaltenen beiden Gewichtsmengen muſs annähernd 100 sein. Für die vollständige Untersuchung der Oleïne, namentlich aber der Walkfette, ist das Auswaschen unerläſslich, da beide Produkte (namentlich die Walkfette) neben Fettsäuren oft nicht unerhebliche Mengen neutraler Fette enthalten. Den Prozentgehalt an letzteren bestimmt man in der Weise, daſs man auch in der ursprünglichen Substanz durch Titration den Gehalt an Fettsäure bestimmt, die erhaltene Menge abzieht von derjenigen, welche man durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren erhält, und die Differenz durch 95 dividiert. 100 Teile verschiedener von Tuchfabrikanten zum Einfetten der Wolle verwendeter Baumöle gaben nämlich annähernd 95 Tle. Fettsäuren. (Rep. anal. Chem. 5. 349—52.)

Kleine Mitteilungen.

Über ein sich depolarisierendes Element, von THOMAS STANECKI. Die elektrolytische Polarisation der Erregerplatten in Elementen ist, insofern sie die Intensität des zu anderen Zwecken verwendeten Stromes schwächt, ein Übelstand, den man durch verschiedene Mittel zu beseitigen sucht. In vielen Fällen gelingt es, diese Ursache der Stromschwächung auf ein während eines gewissen Zeitraumes konstant bleibendes Minimum herabzubringen. In der Praxis wird das Hauptaugenmerk auf den elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoff gerichtet, und das Bestreben, diese Art der Polarisation hintanzuhalten, hat auf verschiedenen Wegen das Erwünschte mehr oder weniger erreicht. Folgendes sind die wichtigeren, zu diesem Zwecke anwendbaren Mittel.

1. Man vergrößert die Oberfläche jener Platte, an welcher sich der Wasserstoff ablagert, und zwar entweder

a. durch die Anordnung, wie z. B. in WOLLASTON's Elemente, in welchem das Zink auf beiden Seiten von der umgebogenen Kupferplatte umgeben ist; oder wie in GRENET's Flaschenelemente, wo die Zinkplatte zwischen zwei nahe an sie gerückte Kupferplatten eingeschoben wird; oder wie im Elemente von DELAURIER, in welchem in den Thoncylinder zwei oder vier Kohlenstäbe eingesenkt sind, u. dgl. m., oder

b. man macht die Oberfläche rauh mittels eines Überzuges, von welchem sich die Wasserstoffbläschen leicht ablösen. So hat z. B. SMEE die Silberplatte mit Platinmoor bedeckt; WALKER die Kohle mit einem Platinniederschlag versehen; POGGENDORFF in seinem Kupferzinkelemente auf der Kupferplatte einen pulverförmigen Überzug von metallischem Kupfer hergestellt; u. dgl. m., oder

c. man umgiebt die Kohlenplatte mit einem Gemenge von grobgekörnter Retortenkohle und Braunstein, wie in den Elementen von LECLANCHÉ, TYER, in den medizinischen von BEETZ u. s. w., oder man füllt mehrere im Kohlencylinder parallel zu seiner Achse gebohrte Höhlungen mit dem erwähnten Gemenge, oder nur mit Manganhyperoxyd, wie es GAIFFE thut.

2. Man befördert das Entweichen des ausgeschiedenen Wasserstoffes durch Bewegung der Flüssigkeit, in welche die polarisierte Erregerplatte eingetaucht ist,

a. indem man in der Nähe der Platte Gase (Luft) hineinbläst. So hat GRENET in seinem Elemente eine Bleiröhre angebracht, welche bis zum Boden des Gefäßes hinabgeht, durch welche mittels eines Blasebalges oder der Lunge Luft eingeblasen wird; so bringt BYRNE bei seinen Elementen einen Kautschukblasebalg in Verwendung u. dgl. m.;

b. indem man die Flüssigkeit beständig erneuert. FABRE DE LAGRANGE läßt über die Kohlenstücke, welche den Kohlencylinder in einem mit Bodenloch versehenen Gefäße umgeben, verdünnte Schwefelsäure herabtropfen. Im Chromsäureelemente nach CHUTAUX tritt aus einer umgestürzten Flasche von oben die Flüssigkeit in das die Kohlenplatte umhüllende Kokspulver ein, während die durch den porösen Boden des Gefäßes durchsickernde auf ein zweites ähnliches Element und durch dieses in eine zweite Flasche fällt. Nach der Anordnung von CAMACHO läuft die Flüssigkeit aus einem Reservoir in die poröse Zelle des obersten der auf Stufen aufgestellten Elemente, von da durch einen am Boden einmündenden Kautschukschlauch in die Zelle des nächst niederen, u. s. f.

3. Am wirksamsten hat sich die Anwendung chemischer Mittel erwiesen. Es wird die Platte, an welche sich sonst der Wasserstoff ansetzt, in eine sauerstoffreiche Flüssigkeit eingetaucht oder mit einem Elektrolyt umgeben, dessen Kation ein Metall bildet, welches gegen Zink stark negativ ist.

Ohne in das nähere einzugehen, mag nur erwähnt werden die Salpetersäure (in GROVE's und BUNSEN's Elemente), die Kupfervitriollösung (DANIELL), Quecksilbersulfat (MARIE DAVY), Chlorsilber (WARREN DE LA RUE), doppeltchromsaures Kalium mit Schwefelsäure (GRENET, TROUVÉ) u. a.

4. Der polarisierte Erreger wird gelüftet. PULVERMACHER umspinnt einen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge oder Salmiaklösung gefüllten porösen Thoncylinder, in welchem ein amalgamierter Zinkcylinder steht, spiralförmig außen mit Silber- oder Platindraht, wodurch der Luft ein leichter Zutritt zu dem elektronegativen Erreger gestattet ist. MOCENIGO befestigt die hintereinander verbundenen kreisförmigen Kupfer- und Zinkplatten konaxial an einer horizontalen Achse, so daß sie unten in verdünnte Schwefelsäure tauchen, die sich in einem in Zellen geteilten Troge befindet, und versetzt die Achse in Rotation.

Eine der von MOCENIGO ersonnene ähnliche, aber nur der Kupferplatte zugedachte Art der Lüftung hat Vf. auf folgende Weise angeordnet: Auf einer messingenen horizontalen Achse, welche innerhalb zweier Ringe leicht drehbar ist, ist in der Mitte eine kleine Metallscheibe befestigt, deren Rand in das Quecksilber eines Gefäßes taucht. An dem einen Ende der Achse ist eine Rolle angebracht, welche durch einen Schnurlauf gedreht wird, oder est ist eine Kurbel aufgesteckt; das andere Ende ist mit einer Kupferscheibe konaxial verbunden, aus deren Umfang 16 radial gestellte Kupferdrähte hervorragen. Diese Drähte tauchen während der Rotation der Achse nach einander in die erregende Flüssigkeit ein und treten wieder heraus; beim Durchgang

durch die Luft entledigen sie sich des anhaftenden Wasserstoffes mehr oder weniger, je nach der Zeitdauer, während welcher sie mit der Luft in Berührung sind.

In einem Troge von entsprechenden Dimensionen, welcher, wenn zwei Flüssigkeiten angewendet werden, durch eine poröse Scheidewand der Länge nach in zwei Abteilungen getrennt sein muſs, wird parallel zu der Längsseite eine amalgamierte Zinkplatte aufgestellt. An den schmäleren Seiten sind Flügel angebracht, um das Herausspritzen der Flüssigkeit zu verhüten. Zur Aufnahme der Leitungsdrähte dienen zwei Klemmschrauben, von denen die eine mit dem Quecksilber, die andere mit der Zinkplatte leitend verbunden ist. Will man die Temperatur der Flüssigkeit beobachten, so läſst sich bequem ein Thermometer einstellen.

Es braucht nicht bemerkt zu werden, daſs die Rotation des Sternrades statt mit der Hand durch einen Motor bewerkstelligt werden kann. Vf. hat ein Uhrwerk benutzt, dessen Gang ziemlich gleichmäſsig war; leider traten bei jedem Aufziehen Störungen ein, welche sich in der Stromschwankung kundgaben. Wo ein Wassermotor zur Verfügung steht, kann eine Reihe solcher zu einer Batterie verbundener Elemente leicht in Thätigkeit gesetzt werden. Wünschenswert ist eine solche Einrichtung, daſs man das Strahlenrad aus der Flüssigkeit sogleich herausheben kann, wenn es nicht im Gange ist. Welche Umdrehungsgeschwindigkeit die zweckmäſsigste ist, hängt zum Teil von dem Abstande zwischen den eintauchenden Partien der Drähte, somit von der Länge derselben ab.

Daſs die besagte Lüftung wirklich depolarisierend wirkt, ersieht man aus der merklichen Verstärkung und ziemlich lange anhaltenden Konstanz des Stromes. Vf. hat sowohl den ungeteilten Strom, als auch einen Zweig desselben durch ein Galvanometer gehen lassen und fand aus vier Versuchsreihen das Verhältnis der mittleren Intensität während der Rotation zu der mittleren Stromstärke während der Ruhe des Strahlenrades 1. 1,33, 2. 1,30, 3. 1,34, 4. 1,30. Die kürzeste Dauer der Drehung betrug zehn Minuten, die längste $1^1/_2$ Stunde. Vor jedem Versuche wurde die Flüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure) erneuert.

Die mit dem Versuchsmodelle, welches eigentlich nur zur Versinnlichung des Gedankens dienen kann, erhaltenen Verhältniszahlen geben der Vermutung Raum, daſs ein derartiges, auf grund anderweitiger Verfahrungen in mancher Hinsicht verbessertes Element bedeutend günstigere Resultate in Aussicht stellt. (Ztschr. f. Elektrotechnik. 1885. 536—37.)

Über das Lanolin, von Liebreich. Der Vf. hielt hierüber in der Festsitzung der Berliner medizinischen Gesellschaft vom 28. Oktober 1885 einen Vortrag, dem wir folgendes entnehmen.

Bekanntlich enthält die Schafwolle nicht unbedeutende Mengen Fett, welches ihr, bevor sie zur Verarbeitung gelangt, entzogen werden muſs. Bei einzelnen Wollsorten (z. B. der australischen Wolle) ist der Fettgehalt ein so hoher, daſs das Fett schon beim bloſsen Pressen mit den Händen merkbar heraustritt. Früher pflegte man die Schafe vor der Schur zu waschen, so daſs die Wolle von den Produzenten schon annähernd fettfrei in den Handel gebracht wurde. Diese Prozedur, d. h. die Schafwäsche, hatte indessen gewisse Nachteile im Gefolge, beispielsweise gingen nicht selten Tiere entweder durch Ertrinken, oder aber an den gesundheitsschädlichen Folgen der Schafwäsche zu Grunde; auſserdem gingen so nicht unbedeutende Mengen wertvoller Materialien (wie wir gleich sehen werden) verloren. Es ist daher als ein Fortschritt zu bezeichnen, daſs die Wolle gegenwärtig von ihrem Fettgehalt erst nach der Schur befreit wird. Die Etablissements, welche sich mit dieser Aufgabe beschäftigen, heiſsen „Wollwäschereien“.

In ihnen wird die Wolle in groſsen Apparaten, sog. „Liviathans“, mit alkalischen Flüssigkeiten gewaschen. Aus den erhaltenen Waschwässern, welche neben den fettigen Bestandteilen der Wolle erhebliche Mengen von Kaliverbindungen enthalten, wird im wesentlichen durch einen Abdampfungsprozeſs Potasche gewonnen, während die anwesenden Fettverbindungen früher ziemlich ausschlieſslich zu Leucht- und Heizgas verarbeitet wurden. In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, die Wollwaschwässer zu zentrifugieren, wobei sich die Fettverbindungen abschieden und ziemlich quantitativ erhalten wurden. Dieses so erhaltene „rohe Wollfett“ hatte wenig erbauliche Eigenschaften. Es war eine zähe braune Masse von widerlich bockigem Geruch, auſserdem waren ihm bis zu 25 p. c. an freien Fettsäuren beigemengt, deren Beseitigung lange Zeit nicht gelingen wollte. Das reine Wollfett, welches seit 1868 als aus Verbindungen des Cholesterins mit verschiedenen Fettsäuren bestehend erkannt worden war, zeigte im Gegensatz zu diesem eine ganze Reihe wertvoller Qualitäten. Zunächst erwies es sich als eine sehr beständige Verbindung, welche weder durch Wasser, noch durch Behandlung mit Alkalien zerlegt werden konnte (aus diesem Grunde konnte es auch nicht zur Seifenfabrikation herangezogen werden), und erst neuerdings ist es anscheinend gelungen, dasselbe, und zwar durch schmelzendes Kali zu verseifen. An eine ausgedehntere Verwendung dieses Materials war indessen nicht zu denken, so lange dessen Reindarstellung auf nicht zu überwindende Schwierigkeiten stieſs.

Neuerdings nun ist es Jaffé & Darmstädter in Charlottenburg gelungen, die Reinigung des Wollfettes durch ein erheblich einfacheres Verfahren zu bewerkstelligen. Die Eigenschaften nun, welche nach dem Vortragenden dieses Produkt als eine wertvolle Salbengrundlage erscheinen lassen, sind etwa folgende:

1. Es ist in reinem Zustande absolut neutral.

2. Es verliert seine Neutralität nicht bei Anwesenheit von Wasser; überhaupt kann es durch wässerige Alkalien nicht verseift werden.

3. Es ist im stande, bis über 100 p. c. seines Gewichtes an Wasser aufzunehmen, und giebt mit diesem eine äußerst geschmeidige Masse, welcher Arzneisubstanzen jeder Art auf das leichteste einverleibt werden können.

4. Es wird in ausgezeichneter Weise von der Haut absorbiert.

Dies wären in aller Kürze diejenigen Eigenschaften, welche dem Präparat vom theoretischen Standpunkte eine Zukunft als Salbenmaterial prognostizieren. Die Praxis wird wahrscheinlich sehr bald noch mehr Material über diesen Gegenstand bringen.

Das als Lanolin (Lanoleum) in den Handel gebrachte Präparat ist nun kein reines Wollfett, sondern ein solches, welchem etwa 20 p. c. Wasser bereits inkorporiert sind. Dasselbe stellt eine gelblichweiße, salbenartige Masse dar, deren wichtigste Eigenschaft zunächst die vollkommene Neutralität ist.

Hinzuzufügen wäre noch, daß das Lanolin die Fähigkeit besitzt, mit Wasser und einer Spur von Natriumcarbonat eine milchweiße Emulsion von ausgezeichneter Haltbarkeit zu geben, die für kosmetische Zwecke wohl eine Zukunft haben dürfte, daß es ferner die Extinktion des Quecksilbers in überraschend kurzer Zeit möglich macht, daß es endlich sich mit Fett und Glycerin zu Salbenkörpern von ausgezeichneten Eigenschaften sehr leicht vereinigen läßt.

Berücksichtigt man die Thatsache, daß Vf. dem Wollfett analoge Substanzen (d. h. Fettsäurecholesterinverbindungen) in allen von ihm untersuchten Keratingeweben aufgefunden hat, so dürfte außerdem die Verwendung dieses Materials für Pomaden etc. nahe liegen.

Übrigens giebt es für diese Cholesterinfette eine einfach auszuführende Reaktion. Man löst eine geringe Menge des fraglichen Fettes in Essigsäureanhydrid $[(CH_3CO)_2O]$ und fügt dieser Lösung einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu. Bei Anwesenheit von Cholesterinfett färbt sich die Flüssigkeit schön grün.

Es sei schließlich bemerkt, daß das Lanolin augenblicklich nur durch die Firma Jaffé & Darmstädter in Charlottenburg zu beziehen ist. (Pharm. C.-H. **26.** 545—46.)

Inhalt: Balbiano, L., Monobromanissäure 38. — Bartoli und Papasogli, Elektrolyse der Phenollösungen 37. — Behrens, W., Winkel's Mikrometerokular 43; Bernsteinlack zum Verschließen mikroskopischer Präparate 43. — Carter, O. S. C., Verfälschte Öle 44. — Coloriano, Staurolith 41. — Corfield, Römische Wasserleitungen bei Lyon 41. — Daccomo, Phenolderivate 37. — Dechan und Maben, Bildung basischer Salze bei der Verseifung der Fette und Öle 35. — Dippel, L., Neue Mikroskopformen 43. — Einhorn, M., Nachweis von Zucker im Harn 44. — Engel, R., Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors 33; Mangancyanacetat 34; Bleichlorglykolat 34; Guanidinsulfocyanat 37. — v. Fleischl, E., Reichert's neuer beweglicher Objekttisch 43. — Focke, Nachw. von Mineral- und Harzöl in Fetten 44. — v. Fodor, J., Hygieinisches Institut der Budapester Universität 41. — v. Fuchs, D., Sommerklima der Wohnungen 41. — Gierke, H., Färberei zu mikroskopischen Zwecken 43. — Hammarsten, O., Mucin 40. — Heydenreich, L., Bester Deckglaskitt 43. — Jödings, J. P. und Wh. Cross, Allanit als Bestandteil der Felsenarten 41. — Jung, O., Daphnetin 41. — Kalmann, W., Bestimm. des Phosphors in Roheisen und Stahl 44. — Klikowicz, St., Einfl. von Arzneimitteln auf die Magenverdauung 41. — Kupferschläger, Reinigung der Schwefelsäure 33. — Liebreich, Lanolin 47. — Löwit, M., Heizbarer Objekttisch 43. — Longi, A., Stannosulfat und Stannoammoniumsulfat 34. — Louise, E., Benzoylmesitylensäuren 38. — Maquenne, Methylalkohol in den Destillationsprodukten der Pflanzen 39. — Mühe, J., Prüfung von Jodkalium 43. — Pabst, A., Prüf. des Himbeersaftes 39. — Penfield, S. L., Krystalle von Analcit am Lake Superior 41. — v. Reis, M. A., Molybdänmethode zur Best. des Phosphors 44. — Renzi, E. de, Chem. Reaktion des Blutes 44. — Rischbiet, P. und B. Tollens, Raffinose aus Melasse und Baumwollensamen 35. — Roberts, M., Hopeïn 39. — v. Rozsahegyi, A., Luft in Buchdruckereien 41; Arbeiten in komprimierter Luft 41. — Saltet, R. H., Eßbare Schwämme als Nahrungsmittel für den Menschen 41. — Schär, E., Pharmakognostische Unters. der Nux vomica 41. — Shepard, Ch. U., Meteorit von Fomattán, Jalisco, Mexico 43. — Smith, W. Th., Wirk. des narkot. Prinzips des Hopfens 41. — Stanecki, Th., Ein sich depolarisierendes Element 46. — Streng, A., Mikroskopisch-chemische Reaktionen 43. — Tollens, B., Melitose aus Eucalyptusmanna 37. — Warder, R. B., Schema für die qualitative Analyse 43. — Weyl, Th. und Citron, Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers 39. — Wolff, Max, Desinfektion durch Temperaturerhöhung 41.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig) ist soeben erschienen:

Bakteriologische Diagnostik.

Hülfstabellen beim praktischen Arbeiten.

Von

Dr. **James Eisenberg.**

Lex. 8. kart. Preis 5 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 4. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Januar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Luginin, *Verbrennungswärme einiger Äther der organischen Säuren.* Die früheren Untersuchungen des Vf. haben zu dem Schlufs geführt, dafs die Verbrennungswärme eines Äthers nahezu gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Säure und des Alkohols (je nach der Zahl der Moleküle des letzteren) ist, welcher bei der Bildung des Äthers beteiligt war. Nach BERTHELOT mufs man, um die Verbrennungswärme einer Säure aus der ihres Äthers genau zu berechnen, von der letzteren zuerst die Verbrennungswärme der Zahl der Moleküle des Alkohols, welche zu seiner Bildung nötig waren, und dann noch sovielmal 2000 cal, als Alkoholmoleküle in die Verbindung eintreten, abziehen. Dieser Schlufs, abgeleitet aus Versuchen mit sehr verschiedenartigen sauren Äthern, gestattet, die Verbrennungswärme einiger Säuren zu berechnen, für welche die direkte Bestimmung grofse Schwierigkeiten darbietet. In dieser Absicht hat der Vf. folgende Verbrennungswärmen berechnet:

1. *Milchsäureäthyläther*, $CH_3—CHOH—CO_2(C_2H_5)$.

Siedepunkt 153,2—153,3°; Wärme, entwickelt bei der Verbrennung von 1 g Substanz (Mittel aus drei Versuchen): 5559,4 cal.

Für die Verbrennung von 1 Mol. in Grammen hat man:

$$C_5H_{10}O_3 \text{ flüssig} + 12O \text{ Gas} = 5CO_2 \text{ Gas} + 5H_2O \text{ flüssig} \; . \; . \; . \; . \; 656\,009 \text{ cal.}$$

Die Verbrennungswärme von 1 Mol. C_2H_6O in Grammen ist gleich 324 500 cal, was nach der oben gegebenen Regel für die Milchsäure:

$$656\,009 \text{ cal} - 324\,500 \text{ cal} - 2000 = 331\,509 \text{ cal} - 2000 = 329\,509 \text{ cal}$$

giebt.

In einer vorhergehenden Mitteilung hat der Vf. die Verbrennungswärme der normalen Propionsäure für 1 Mol. in Grammen = 366 877 cal gefunden. Die Ersetzung von 1 Atom H in der Propionsäure durch (OH), wodurch die Überführung in Milchsäure bewirkt wird, hat eine Verminderung der Verbrennungswärme um 366 877 — 329 509 cal = 37 368 cal bewirkt.

Es ist interessant, diese Zahl mit derjenigen zu vergleichen, welche man für die Alkohole der Fettreihe bei der gleichen Substitution findet. Beim Übergang vom normalen Propylalkohol zum normalen Glykol hat der Vf. eine Verminderung der Verbrennungswärme um 49 142 cal gefunden; für den Isopropylalkohol ergab sich dagegen 42 014 cal.

Die Einführung eines dritten OH in den normalen Propylglykol, entsprechend der Umwandlung desselben in Glycerin, verursacht eine geringere Verminderung in der Verbrennungswärme, als die, welche der Einführung von OH in den Alkohol entspricht, nämlich 38 716 cal.

Es folgt aus diesen Daten, daſs die Substitution von OH für H in dem Molekül eines Alkohols und einer Säure immer eine Verminderung der Verbrennungswärme bewirkt; allein diese Verminderung hat in den verschiedenen Fällen nicht denselben Wert und scheint sich mit der Zahl der eingeführten OH-Gruppen zu vermindern.

Die Bildungswärme der Milchsäure, bestimmt aus der Verbrennungswärme, würde gleich der Verbrennungswärme von 3C = 290 880 cal und von 6H = 205 080 cal, also im ganzen 495 960 cal, vermindert um die Verbrennungswärme der Milchsäure sein:

495 960 cal — 329 509 cal = 166 451 cal.

2. *Äthylcitrat*, $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. Dieser Äther wurde nach der gebräuchlichen Methode (Auflösung von Citronensäure in Alkohol und Einwirkung von gasförmiger Salzsäure) dargestellt. Er wurde im Vakuum (15 mm) bei 182—184° destilliert und als ölige farblose Flüssigkeit erhalten. Bei der Verbrennung von 1 g erhielt man 5298 cal, nach einer zweiten Destillation 5280,4 cal, also im Mittel 5288 cal; demnach hat man für die Verbrennungswärme von 1 Mol. in Grammen:

$C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$ flüssig + 27 O Gas = 12 CO_2 Gas + 10H_2O flüssig . . . 1 459 708 cal.

Die Verbrennungswärme von 3C_2H_6O ist = 973 500 cal, was für die Verbrennungswärme der Citronensäure:

486 209 cal — 6000 = 480 209 cal,

und für die Bildungswärme als Differenz:

Verbrennungswärme der Elemente	855 200 cal
Verbrennungswärme der Säure	480 209 cal
	274 991 cal

ergiebt.

3. *Normaler Buttersäureäthyläther*. Bei der Verbrennung von 1 g Substanz erhielt man als Mittel von zwei Versuchen: 7348,4 cal, und demnach für 1 Mol. in Grammen:

$C_4H_7O_2(C_2H_5)$ flüssig + 16 O Gas = 6CO_2 Gas + 6H_2O flüssig . . . 851 254,4 cal.

Da die Verbrennungswärme von 1 Mol. C_2H_6O = 324 500 cal ist, so ergiebt sich nach der obigen Regel, daſs die Verbrennungswärme der normalen Buttersäure 524 764 cal sein muſs, welche Zahl beträchtlich höher ist, als die von Favre und Silbermann gefundene (496 940 cal).

4. *Isobuttersäureäthyläther*. 1 g gab bei der Verbrennung 7290,7 cal, woraus sich für 1 Mol. in Grammen 845 721,2 berechnet. Diese Zahl unterscheidet sich von der für den normalen Buttersäureäther gefundenen nur um 0,6 p. c., eine Differenz, welche innerhalb der Fehlergrenzen liegt, ein neuer Beweis dafür, daſs die Verbrennungswärmen der chemisch isomeren Körper nahezu die gleichen sind.

In einer früheren Arbeit hat der Vf. die Verbrennungswärme der Isobuttersäure (welche wahrscheinlich nicht viel von der der normalen Buttersäure abweicht) für 1 Mol. in Grammen 517 796 cal gefunden. Nach der Verbrennungswärme des Äthers dieser Säure, des Äthylalkohols und der Säure selbst müſste die Verbrennungswärme der letzteren 519 221 cal sein, welche Zahl noch nicht um 0,4 p. c. von der durch den Versuch gefundenen abweicht. (C. r. **101.** 1154—56. [7.*] Dez. 1885.)

E. Sarrau, *Über die Spannung der gesättigten Dämpfe*. (C. r. **101.** 994—97. [16.*] Nov. 1885.)

A. Potier, *Theorie der Kältemischungen*. (C. r. **101.** 998. [16.*] Nov. 1885.)

H. Le Chatelier, *Über die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichts*. (C. r. **101.** 1005—1008. [16.*] Nov. 1885.)

4. Organische Chemie.

Louis Scholvien, *Beiträge zur Kenntnis der Knallsäure*. Aus einer Lösung von Knallnatrium wird durch verdünnte Schwefelsäure freie Knallsäure abgeschieden, deren Existenz in freiem Zustande durch Darstellung ihres Silbersalzes konstatiert wurde. Die Knallsäure ist unbeständig und zersetzt sich in ätherischer Lösung nach kurzer Zeit in zwei Säuren, welche mit ihr gleiche empirische Zusammensetzung haben. Die eine dieser Säuren, die *Isocyanursäure*, liefert gefärbte Salze mit ein, zwei und drei Atomen Metall, giebt, mit Salzsäure eingedampft, Hydroxylamin, mit Kalilauge Ammoniak. Sie ist

krystallwasserhaltig und geht bei längerem Stehen freiwillig in eine isomere einbasische Säure, die β-Isofulminursäure über, welche durch Salzsäure keine Veränderung erleidet. Das zweite Zersetzungsprodukt, die *Isocyanilsäure*, liefert unbeständige Salze. Sie wird durch Salzsäure nicht verändert. Kochende Kalilauge wirkt energisch ein unter Bildung einer der Uroxansäure isomeren Säure, welche ein dunkel-violettes Kaliumsalz bildet. Schwefelharnstoff liefert durch Wechselwirkung mit Knallquecksilber, Schwefelharnstoffrhodanquecksilber, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff. (Journ. prakt. Chem. **32**. 461—89. Nov. [April.] 1885. Leipzig.)

A. Monari, *Über einige neue Sulfonsäuren. Propylendisulfonsäure,* $CH_3—CH(SO_3H)—CH_2(SO_3H)$. Man erhitzt am Rückflußkühler 20 g gewöhnliches Propylenbromid, welches bei 141,5° siedet, mit 200 g einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat. Nach zwanzig Stunden ist die Reaktion beendigt; man behandelt mit Barythydrat, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr erfolgt, beseitigt den überschüssigen Baryt, filtriert und dampft ein; dann scheidet man das Bariumbromid durch Alkohol ab.

Das *Bariumpropylendisulfonat* krystallisiert schwer; es ist wenig löslich in Wasser. Die freie Säure, welche man durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure erhält, ist sehr sauer und krystallisiert nicht im Vakuum. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Wenn man das Barytsalz durch Natriumcarbonat zersetzt, so erhält man das Natriumsalz, welches sehr löslich in Wasser ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Trimethylendisulfonsäure, $CH_2(SO_3H)—CH_2—CH_2(SO_3H)$. Man erhält das Barytsalz, indem man wie vorher verfährt und statt Propylenbromid Trimethylenbromid, vom Siedepunkt 163° nimmt. Dieses Salz krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Es setzt sich aus seiner wässerigen Lösung in rhomboedrischen Prismen ab, welche $2H_2O$ enthalten. Wenn man die freie Säure in einer Glocke über Schwefelsäure stehen läßt, so gesteht sie zu einer strahlig krystallinischen, zerfließlichen Masse. Das Natriumsalz krystallisiert in prismatischen Tafeln von mehreren Zentimetern Länge.

Die beiden isomeren Bromide, das gewöhnliche Propylenbromid und das Trimethylenbromid verhalten sich dem Ammoniumsulfat gegenüber verschieden; der Angriff ist bei dem letzteren dreimal so rasch als bei seinem Isomeren; die Ausbeute an Sulfonsäuren erreicht bei jenen drei Viertel der theoretischen, während sie beim Propylenbromid nur zwei Drittel beträgt.

Äthantrisulfonsäure, $CH_2(SO_3H)CH(SO_3H)_2$. Man stellt das Bariumsalz dieser Säure dar, indem man Ammoniumsulfit auf Monochloräthylenchlorid oder auf das entsprechende Bromid, $CH_2Br—CHBr_2$, einwirken läßt. Das Bariumsalz wird wie oben beschrieben dargestellt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Die freie Säure bildet einen dicken Sirup, welcher zu einer strahligen Masse krystallisiert. Bei der Zersetzung der Chlor- und Bromderivate durch Ammoniumsulfit bildet sich außer dem vorher beschriebenen Körper eine kleine Menge Äthanoxydisulfonsäure, $C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$. Dieser Körper bildet sich hauptsächlich, wenn die Einwirkung des Sulfits sehr energisch ist, und sich schweflige Säure entwickelt. Die freie Säure konnte noch nicht dargestellt werden. Die Salze krystallisieren leicht und sind sehr löslich in Wasser. Das Bariumsalz enthält $2H_2O$.

Methylendisulfonsäure, $CH_2(SO_3H)_2$. Wenn man rohes Bariumäthantrisulfonat, welches aus Monochloräthylenchlorid erhalten war, aus Wasser krystallisieren läßt, so scheiden sich zuerst kleine, in Alkohol völlig unlösliche und in kaltem Wasser schwer lösliche Oktaeder ab, welche aus dem Barytsalz der Methylendisulfonsäure bestehen und die Formel $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ haben. Das Natriumsalz, $CH_2(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, krystallisiert in rhomboedrischen, luftbeständigen Krystallen.

Äthylendisulfonsäure, $C_2H_4(SO_3H)_2 + H_2O$. Die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen sich die Bariumsalze der Äthantrisulfonsäure und der Oxydisulfonsäure abgeschieden haben, geben, wenn sie mit einer alkoholischen Lösung von Bariumacetat behandelt werden, einen Niederschlag, der aus dem Bariumsalz der Äthylendisulfonsäure besteht, welches identisch mit dem schon von mehreren Autoren erhaltenen Salze ist. (Atti della R. Accademia della Scienze di Torino. **20.** 174.)

Paul Krüger, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Abkömmlinge des Hydroxylamins. Benzenylamidoxim,* $C_6H_5.C.NH_2:NOH$, entsteht durch direkte Vereinigung von Benzonitril und Hydroxylamin, indem einer alkoholischen Lösung des ersteren und der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins die entsprechende Menge Natriumcarbonat in zehnprozentiger wässeriger Lösung zugesetzt wird. Das noch mit Alkohol versetzte Gemisch wird in Verschlußflaschen achtzehn Stunden lang bei 80° digeriert, dann eingedampft und das ausgeschiedene Öl mit absolutem Alkohol und etwas Äther ausgezogen.

Das Benzenylamidoxim krystallisiert beim Erkalten aus einer heifsen, mäfsig konzentrierten wässerigen Lösung in Prismen vom Schmelzpunkt 79—80°, es reagiert neutral, löst sich in Alkalien, wie Säuren, und fällt beim genauen Neutralisieren dieser Lösungen aus. Mit Salzsäure bei 200° digeriert, zerfällt es in Ammoniak und Benzoesäure. Bei vorsichtigem Erhitzen, besonders im luftverdünntem Raume, ist das Amidoxim unzersetzt flüchtig, beim schnellen Erhitzen spaltet es sich in Benzonitril und Ammoniak, salpetrige Säure wandelt es in Benzamid (unter Entwicklung von Stickstoffoxydul) um, Eisenchlorid färbt seine Auflösungen tief rot. Das salzsaure Benzenylamidoxim krystallisiert in grofsen, konzentrisch gruppierten, flachen Pismen und bildet mit Platinchlorid ein krystallisierbares, äufserst zersetzliches Doppelsalz. Das saure schwefelsaure Salz krystallisiert in grofsen Prismen, das neutrale Sulfat stellt eine amorphe Masse vor.

Die löslichen Metallsalze des Benzenylamidoxims sind wenig beständige, bereits durch Kohlensäure zersetzliche Verbindungen. Das Natriumsalz bildet sich aus dem Amidoxim und einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, das Kaliumsalz scheidet sich aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in wässeriger Kalilauge aus. Kupfersulfat liefert mit einer wässerigen Auflösung von Benzenylamidoxim einen amorphen, dunkelgrünen Niederschlag, welcher ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_6H_5C.NH_2:NO.CuOH$ vorstellt.

Die *Äther* des Benzenylamidoxims, welche sich durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Halogenalkylen bilden, sind sehr beständige Verbindungen von basischen Eigenschaften. Beim Kochen mit Alkalien wird die Alkylgruppe nicht abgespalten; bei der Digestion mit Salzsäure im Einschlufsrohre über 100° zerfallen die Äther unter Wasseraufnahme in Hydroxylaminäther, Benzoesäure und Ammoniak. Der Methyläther schmilzt bei 57° und siedet unzersetzt bei 230°, der Äthyläther schmilzt bei 67° und der Benzyläther bei 90,5°.

Die *Benzenylalkyloximidchloride*, $C_6H_5C.C:Cl:NOR$, entstehen bei der Zersetzung einer salzsauren Lösung eines Benzenylamidoximäthers durch eine Natriumnitritlösung; die Chloride mit niedrigeren Alkoholradikalen sind mit Wasser flüchtige Verbindungen, welche sich im Gegensatz zu anderen Imidchloriden durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen. *Benzenylmethoximchlorid*, $C_6H_5C.Cl:NOCH_3$, ist ein angenehm riechendes Öl, welches bei — 10° noch nicht erstarrt und bei 225° unzersetzt siedet. *Benzenyläthoximchlorid* siedet bei einem Drucke von 45 mm bei 125°, unter Atmosphärendruck bei 230° und erstarrt ebenfalls nicht. Letzteres Chlorid zerfällt nach tagelanger Digestion im Einschlufsrohr bei 200° in Benzoesäure und Hydroxylaminäther, nach sechs bis achtstündiger Digestion bei 160—180° mit alkoholischem Ammoniak in das zugehörige Amidin, in den Benzenylamidoximäthyläther. *Benzenylbenzyloximchlorid*, $C_6H_5C.Cl(:NO.CH_2.C_6H_5)$, wurde als spezifisch schweres, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, für sich allein nicht unzersetzt destillierbares Öl erhalten.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther allmählich und unter Vermeidung von Temperatursteigerung die wässerige Lösung der äquivalenten Menge Natriumnitrits hinzu, so scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein Öl ab, welches in Berührung mit Wasser unter Abscheidung eines festen Körpers zersetzt wird. Es bildete sich zunächst der *Benzhydroximsäureäthyläther*, $C_6H_5C.OH:NO.C_2H_5$, der mit Wasser in Benzoesäure und Hydroxylaminäthyläther zerfällt. Der *Äthylbenzhydroximsäureäthyläther* (Benzenyläthoximidoäthyläther, α-Äthylbenzhydroxamsäureäthyläther), $C_6H_5C.OC_2H_5:NOC_2H_5$, wird durch Kochen von Benzenyläthoximchlorid und Natriumalkoholat erhalten, ist ein schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Öl, mit Wasserdämpfen flüchtig, erstarrt bei — 10° nicht und siedet bei 238° (unter 45 mm Druck bei 128°). Die Verbindung ist mit dem von LOSSEN und ZANNI als Abkömmling der Benzhydroxamsäure erhaltenen α-Äthylbenzhydroxamsäureäthyläther identisch.

Benzoylbenzenylamidoxim, $C_6H_5C.NH_2(:NOCOC_6H_5)$, wird durch Eintragen von Benzenylamidoxim in Benzoylchlorid erhalten und schmilzt bei 140°. Beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln oder beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht es in das *Dibenzenylazoxim*, $C_6H_5C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_5$ über, welches unlöslich in verdünnten Alkalien, wie Säuren ist und mit Zinn und Salzsäure zu Benzonitril neben Benzoesäure, Ammoniak und Benzylamin zersetzt wird. Es sublimiert unter seinem Schmelzpunkt, welcher bei 108° liegt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 290°. Dieses Azoxim ist auch beim Erwärmen von Benzenylamidoxim mit Benzotrichlorid, Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Benzylchlorid dargestellt worden. *Benzenylazoximäthenyl*, $C_6H_5C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C\,(CH_3)$, bildet sich beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid, schmilzt bei 48° und ist sublimirbar. *Benzenylphenyluramidoxim*, $C_6H_5C.(NH.CO.NH.C_6H_5)(NOH)$,

entsteht beim Eintragen von Benzenylamidoxim in Carbanil in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkte 115°. Das *Benzenylphenylthiouramidoxim*, $C_6H_5C(NHCSNH.C_6H_5)(:NOH)$, bildet sich aus Phenylsenföl und Benzylamidoxim in schwach gelblich gefärbten Blättchen, welche bei 163° schmelzen. (Inaug. Dissert. 5. Aug. 1885. Berlin I. Chemisches Laboratorium der Universität.)

Guareschi und **Daccomo**, *Über die Chlor- und Bromnitrochinone. Dichlornitrochinon*, $C_6HCl_2O_2(NO_2)$. Zu einem abgekühlten Gemenge von 200 g rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) und 100 g konzentrierter Schwefelsäure setzt man nach und nach 8 g Propionyltrichlorphenol hinzu und schüttelt. Die blutrote Flüssigkeit giefst man in einen halben Liter Wasser, woraus sich eine teerartige Masse abscheidet, die nach dem Waschen allmählich krystallinisch wird. Man reinigt das Produkt durch Krystallisation aus Alkohol. Dieser Körper ist ein Gemenge; ein Teil ist in Äther löslich; der unlösliche Teil, durch Krystallisation aus Chloroform gereinigt, bildet mikroskopische, gelbe, bei 219—220° unter Zersetzung schmelzende Nadeln; er besteht aus *Dichlornitrochinon*. Dieser Körper wird in der Kälte durch kaustisches Natron zersetzt. Die alkoholische Lösung, im Wasserbade mit Anilin erhitzt, bildet das *Anilid*, $C_6HClNO_2(NH.C_6H_5)O_2$, krystallinische, rote Flocken, welche bei 206—208° schmelzen. Der in Äther lösliche Teil, durch Krystallisation aus Alkohol von 70 p. c., gereinigt, giebt farblose, bei 65° schmelzende Nadeln, welche aus *Propionyltrichlornitrophenol*, $C_6H(NO_2)Cl_3O.C_3H_5O$, bestehen. Dasselbe wird durch kaustisches Kali zu *Trichloronitrophenol*, vom Schmelzpunkt 69°, $C_6H(OH)^1(Cl)^2(NO_2)^3(Cl)^4(Cl)^6$, verseift.

Dibromnitrochinon. Man geht von dem Propionyltribromphenol aus, welches man erhält, wenn man Tribromphenol und Propionylchlorid am Rückflufskühler erhitzt. Das Propionyltribromphenol krystallisiert in weifsen, bei 65° schmelzenden Nadeln. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, giebt es ein Gemenge von Dibromnitrochinon und Propionyltribromnitrophenol, welche man wie die entsprechenden Chlorderivate trennt.

Das *Bromnitrochinon*, $C_6HBr_2O_2(NO_2)$, krystallisiert in gelben, bei 244—246° unter Zersetzung schmelzende Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Das Propionyltribromnitrophenol bildet glänzende, bei 70—71° schmelzende Blättchen. Es krystallisiert sehr leicht aus warmem Alkohol.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Propionylphenol. Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Propionylphenol in einen Körper, welcher in gelblichen, bei 112—114° schmelzenden Lamellen krystallisiert, und welcher nichts anderes, als Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ ist.

Die Untersuchungen der Vff. zeigen, dafs man durch direkte Nitrierung eines Halogenderivates des Phenols einen Körper erhalten kann, welcher den Rest NO_2 in Beziehung zur OH-Gruppe in der Metastellung enthält. (Atti della R. Accademia della Scienze di Torino. **20.** 147.)

M. Fileti, *Über Cuminäther und über die Darstellung des Cuminalkohols*. Wenn man den Cuminalkohol durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den entsprechenden Aldehyd darstellt, so erhält man mitunter nur Spuren des Alkohols neben einer grofsen Menge einer hoch siedenden Flüssigkeit. Der Vf. hat diese Reaktion einem gründlichen Studium unterworfen und hat gefunden, dafs unter dem Einflufs sehr kleiner Mengen fremder, mineralischer Stoffe der Cuminalkohol sich durch Destillation in Wasser und Cuminäther spaltet. Im Folgenden giebt der Vf. ein Verfahren an, durch welches man eine gute Ausbeute an Cuminalkohol erhält.

Man erhitzt 80 g Cuminaldehyd mit 4—5 Vol. einer alkoholischen Kalilösung (1 : 3) eine Stunde lang am Rückflufskühler. Dann setzt man Wasser hinzu, destilliert mit Wasserdampf, erschöpft mehrere Male mit Äther, verdampft und behandelt den Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdisulfit; hierauf setzt man Äther hinzu, wäscht mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und dann mit einer ebenso verdünnten Lösung von Chlorwasserstoffsäure und zuletzt mit destilliertem Wasser. Das Produkt wird über Chlorcalcium getrocknet, filtriert, eingedampft und destilliert. 50 g Aldehyd liefern in dieser Weise 18 g Alkohol (berechnet 25,3).

Cuminäther, $C_6H_4.C_3H_7.CH_2—O—CH_2.C_3H_7.C_6H_4$. Zu Cuminalkohol, welcher in einem Destillierapparate enthalten ist, setzt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erhitzt 10—15 Minuten lang auf 200°. Wenn man die Temperatur erhöht, so destilliert zuerst Wasser, dann steigt das Thermometer rasch über 300°, und der gebildete Äther destilliert. Dieser Körper bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und einen schwachen an Cumin erinnernden Geruch besitzt. In der Wärme ist der Ge-

ruch stark reizend. Der Körper siedet bei 350° und zersetzt sich dabei zum Teil in Cumisaldehyd und Cymol. Die Zersetzung ist bei 370° vollständig:

$$[C_6H_4(C_3H_7)(CH_3)]_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_3H_7\\CHO\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right. .$$

(Atti della R. Accademia della Scienze di Torino. **20.** 211.)

Walfried Engel, *Über Amidoverbindungen methylierter Benzole und über ein neues Cumidin.* Aus dem Produkte der Einwirkung von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol, welches nach EISENBERG (**82.** 361) zuerst mit Salzsäure und dann nach dem Versetzen mit Natronlauge mit Wasserdämpfen behandelt wurde, wurde eine Acetverbindung isoliert, welche in schönen weifsen Nadeln krystallisierte und bei 112° schmolz. Dieselbe erwies sich als *Acetylcumidin*, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.C_2H_3O$, und wird bei der Destillation mit festem Kalihydrat in ein *Cumidin* von der Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ gespalten, welches bei 223—224° siedet. Ein mit den Isomeren des Acetcumidins angestellter Versuch ergab, dafs sich die Acetverbindung des Mesidins ähnlich verhält, die des Pseudocumidins sich hingegen schon beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Das Chlorid des Cumidins krystallisiert in weifsen Nadeln und giebt einen schönen gelben Niederschlag des Platindoppelsalzes; das Nitrat ist in Wasser etwas schwer löslich, dagegen das Sulfat leicht löslich.

Es gelang dem Vf., aus dem Rohcumidin direkt nur geringe Mengen der Base durch fraktionierte Destillation zu gewinnen.

Durch Behandlung einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Cumidins mit Kaliumnitrit erhält man das *Cumenol*, $C_6H_2(CH_3)_3OH$, nachdem sich vorher die wenig beständige Diazoverbindung des Cumidins gebildet hatte. Das Cumenol besitzt einen eigentümlichen phenolartigen Geruch, siedet bei 216—218° und giebt, wie seine Isomeren, mit Eisenchlorid keine Färbung.

Mononitroacetcumidid, $C_6H.(CH_3)_3\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NH.C_2H_3O\end{matrix}\right.$, entsteht beim Eintragen des Acetcumidins in rauchende Salpetersäure und krystallisiert in mattgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Beim Verseifen dieser Verbindung mit konzentrierter Salzsäure schied sich ein goldgelber Körper, wahrscheinlich *Mononitrocumidin*, aus, welcher aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Das *Dinitroacetcumidid*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2NH.C_2H_3O$, entsteht wie das Mononitroderivat, wenn ein Überschufs an rauchender Salpetersäure vorhanden ist. Der Körper schmilzt bei 204° und liefert beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure goldgelbe, feine nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 78°, wahrscheinlich ein *Dinitrocumidin*.

Monocumylharnstoff, $CO.NH_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3$, bildet sich aus dem salzsauren Cumidin und Kaliumcyanat. Die weifsen Nadeln des Harnstoffes zeigen bei 227° eine Veränderung (ein Schmelzen konnte nicht beobachtet werden), und konnte dabei die Entstehung des *Dicumylharnstoffes*, $CO(NH.C_6H_2(CH_3)_3)_2$, Schmelzpunkt 290°, nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen der Lösung des Cumidins in Schwefelkohlenstoff verblieb nach dem Verdampfen des letzteren eine schwerflüssige, durchsichtige harzige Masse, die nach zwei Tagen Krystalle ausschied, worauf die ganze Masse in ca. einer halben Stunde erstarrte. Die Krystalle schmolzen bei 146° und erwiesen sich als *Dicumylsulfoharnstoff*, $CS(NH.C_6H_2(CH_3)_3)_2$. Derselbe spaltet sich schon beim Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Salzsäure in das *Cumylsenföl*, $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, welches mit Cumidin wieder in den Dicumylsulfoharnstoff umgewandelt werden konnte.

Aus dem Rohcumidin konnte durch Acetylieren eine Quantität *Acetmesidid*, $C_6H_2(CH_3)_3NH.C_2H_3O$, gewonnen werden, aus welchem mittels rauchender Salpetersäure das schon von LADENBURG und LEDOUX erhaltene *Dinitroacetylmesidin*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)$, dargestellt wurde. Mittels konzentrierter Schwefelsäure gelang es, daraus das *Dinitromesidin*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2.NH$, Schmelzpunkt 195°, abzuscheiden (vgl. LADENBURG. **76.** 164). Das aus dem Dinitrokörper dargestellte *Diamidomesitylen*, $C_6H.(CH_3)_3(NH_2)_2$, zeigte sich als identisch mit dem von FITTIG (LIEB. ANN. **141.** 136) beschriebenen.

Bei der Reduktion des Dinitroacetmesidids mit Zinn und Salzsäure, wodurch Vf. zu einem Triamidomesitylen zu gelangen hoffte, entstand ein Chlorid, welches sich jedoch als ein nicht einheitlicher Körper erwies. Auch mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde eine Reduktion im gewünschten Sinne nicht erzielt. Es entstand dabei ein jodhaltiger Körper, dessen Jodgehalt keinesfalls auf ein jodwasserstoffsaures Salz des Triamidomesitylens stimmte. (Inaug. Dissert. 13. Juli 1885. Berlin. I. Chem. Universitätslaboratorium.)

8. Technische Chemie.

G. **Lunge** und **L. Landolt**, *Beiträge zur Kenntnis verschiedener Bleichflüssigkeiten.* Das an Graf von Dienheim-Brochocki in Boulogne im Jahre 1878 patentierte „*Chlorozon*" wird durch Behandlung einer Lösung von Ätzalkalien mit einem Gemische von unterchloriger Säure und atmosphärischer Luft hergestellt. Die unterchlorige Säure soll man durch Zersetzung von Chlorkalk mit starken Mineralsäuren entwickeln, wobei allerdings freies Chlor entsteht, das aber durch den Luftsauerstoff sofort in unterchlorige Säure übergehe. (Diese angebliche Reaktion wird durch chemische Formeln von höchst merkwürdiger Art erläutert.) Lasse man nun diese „unterchlorige Säure" auf ein Alkali wirken, so entstehe, wenn erstere im Überschuſs sei, „saures Chlorozon", d. h. eine Lösung von Natriumchlorat und freier unterchloriger Säure, dagegen bei Vermeidung von Überschuſs an „unterchloriger Säure": chlorigsaures Natron, unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium („alkalisches Chlorozon"); bei Einwirkung der halben Säuremenge auf Chlorkalk und Weglassung des Luftstromes bekomme man dagegen „gemeines Hypochlorit", welches aber nur die halbe Bleichkraft des Chlorozons besitze. Eine von den Vff. selbst hergestellte Probe von Chlorozon ergab bei der Untersuchung

Bleichendes Chlor (tritriert) mit Natriumarsenit . .	1,019 p. c.
Chlor als Chlorid (nach der Titrierung)	1,083 „
Chlor als Chlorat	0,012 „
Natrium	0,371 „

Hiernach ist das Chlorozon nichts als eine Auflösung von freier unterchloriger Säure in einer Kochsalzlösung mit unbedeutenden Mengen von freiem Chlor und Natriumchlorat. Chlorige Säure, Chlorperoxyd etc. sind durchaus nicht vorhanden. Die Analyse eines Chlorozons, welches genau nach der Methode, wie das eben untersuchte, nur mit Auslassung des Luftstromes dargestellt worden war, ergab, daſs die nach beiden Verfahren sich bildenden Produkte so gut wie identisch sind, und daſs der Luftstrom absolut keine Wirkung hat. Zur weiteren Klarstellung der Zusammensetzung des Chlorozons wurden eine Anzahl Destillationsversuche gemacht, wobei die entwickelten Gase in Jodkaliumlösung, der ein gemessenes Volum Zehntelnormalsalzsäure zugesetzt war, absorbiert wurde. Nach dem von Lunge und Schäppi (**80**. 537) ausgearbeiteten Verfahren kann man dann die überdestillierende unterchlorige Säure neben dem freien Chlor direkt bestimmen. Es ergab sich im Destillat:

	Chlor als HOCl	freies Chlor
bei Chlorozon mit Luft dargestellt . .	15,08	1,47
	15,04	1,53
	17,18	1,39
bei Chlorozon ohne Luft dargestellt . .	10,34	2,08
	14,06	2,61
	12,34	2,40.

Das Chlorozon muſs sich den Ergebnissen zufolge als Bleichmittel ganz verschieden von einer Javel'schen Lauge verhalten, welche man durch Fällung von Chlorkalklösung mit Soda darstellt, die also nur NaOCl und NaCl, aber keine freie unterchlorige Säure enthält. Jede andere, auf billigere Weise, als das patentierte Chlorozon, hergestellte Lösung von freier unterchloriger Säure wird dieselben bleichenden Eigenschaften wie jene zeigen.

Über die Produkte der *Einwirkung von Chlor auf Magnesia* war bisher sehr wenig bekannt. Keine der dabei sich bildenden Substanzen ist bisher genauer untersucht worden. Vff. verfuhren in der Weise, daſs sie eine Lösung von Magnesiumsulfat mit Ammoniak fällten, den Niederschlag auswuschen und trockneten. Er enthielt dann 96,03 p. c. $Mg(OH)_2$, 2,33 p. c. $MgCO_3$, 1,17 p. c. $MgSO_4$ und 0,47 p. c. Wasser. Diese Substanz wurde in flachen Schalen unter einer mit Schwefelsäure (1,4 spez. Gew.) abgeschlossenen Glasglocke einige Sekunden mit trockenem, von Salzsäure gründlich befreiten Chlor behandelt, über Nacht stehen gelassen, das Pulver umgerührt, wieder chloriert und schlieſslich in dünner Schicht ausgebreitet, durch einen kohlensäurefreien, trocknen Luftstrom von anhängendem Chlor befreit. Für die Versuche bei 0° wurde die Magnesia in einem in Eis stehenden U-Rohre mit Chlor behandelt. Bei der Bestimmung des Chloridchlors in dem Präparate wurde so verfahren, daſs nach Beendigung der chlorimetrischen Titrierung durch Natriumarsenit, wobei alles Hypochlorit in Chlorid und

gleichzeitig als Arsenit in Arseniat übergeht, das Chlorid unmittelbar in derselben Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung titriert wurde, in dem das Arseniat als Indikator diente; das rotbraune Silberarseniat setzt sich beim Umschütteln mit noch vorhandenem Natriumchlorid augenblicklich zu Chlorsilber und Natriumarsenat um, während der erste Tropfen überschüssigen Silbernitrats sofort eine bleibende Braunfärbung hervorruft. Eine Anzahl von Kontrollversuchen erwiesen die Genauigkeit der Methode und zeigten, daſs man stets 0,03 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitrat, als zur Hervorrufung der Braunfärbung nötig, abziehen muſs. Das Produkt der Chlorierung von Magnesiumhydroxyd bei Zimmertemperatur zeigte nur ganz unbedeutende Mengen von bleichendem Chlor (0,147 p. c.), und von als Chlorat vorhandenem Chlor (0,099 p. c.), dagegen 4,305 p. c. Chloridchlor, von welchem 5 × 0,099 = 0,495 p. c. zusammen mit dem Chlorat entstanden sein müssen und 0,147 p. c. auf das bleichende Chlor kommen, so daſs 3,663 p. c. übrig bleiben, die notwendigerweise durch Spaltung von Magnesiumhypochlorit unmittelbar nach dessen Bildung entstanden sein müssen; Vff. nennen dieses Chlor das des „Zersetzungschlorids". Nicht günstigere Resultate werden durch Behandlung von Magnesiumhydroxyd, dem einige Prozente Wasser zugesetzt waren, und andererseits durch Behandlung bei 0° erhalten. Das Magnesiumhydroxyd liefert also *keine trockene* Bleichmagnesia. Bei der Behandlung einer Magnesiamilch aber mit Chlor, selbst bei 0°, wird schon mehr als die Hälfte des letzteren zur Chlorsäurebildung verwendet, der Rest geht als Bleichmagnesia ($Mg[ClO]_2 + MgCl_2$) in Lösung, nur eine sehr geringe Menge dieses zersetzt sich in freiwerdenden Sauerstoff und Magnesiumchlorid. Bei 15° entsteht nur wenig mehr Chlorat. Das Hypochlorit geht in Chlorat über, nicht nur durch Erwärmen auf 50°, sondern auch durch bloſses längeres Hindurchleiten eines Luftstromes von Zimmertemperatur, welcher wohl nur als Rührmittel diente. Wenn man das Chlor gleich bei 70° einleitet, so entsteht von vornherein fast nur Chlorat. In den drei letzten Fällen zerfällt auch etwas Hypochlorit in Chlorid und Sauerstoff. Bei der Umsetzung von Chlorkalklösung mit Magnesiumsulfat findet keinerlei Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat statt, und war auch nur eine ganz unbedeutende Menge des ersteren unter Sauerstoffverlust zu Chlorid zersetzt worden.

Die Einwirkung von Chlor auf Zinkhydroxyd wurde unter den nämlichen Bedingungen, wie diejenige auf Magnesia, studiert und stellte es sich heraus, daſs auch hier eine feste Bleichverbindung sich nicht herstellen läſst. Bei Chlorierung von im Wasser suspendierten Zinkhydroxyd tritt bei 15° neben dem Hypochlorit eine Menge Chlorat auf; durch Erwärmen dieser Flüssigkeit oder durch Chlorieren bei höherer Temperatur entsteht weit mehr Chlorat. Während das Zinkhypochlorit der Verwandlung in Chlorat etwas besser widersteht, als dasjenige des Magnesiums, so neigt es bei Abwesenheit von überschüssigem Zinkoxyd vielmehr zum Zerfallen in Chlorid und Sauerstoff. Bei der Umsetzung zwischen Chlorkalk und Zinkvitriol scheint etwas Chlorat zu entstehen, dagegen wird erheblich „Zersetzungschlorid" mehr gebildet. Dies deutet also auf eine gegenüber dem Calcium- und Magnesiumsalze viel geringere Beständigkeit des Zinkhypochlorits; ein Teil des Zinkhypochlorits zersetzt sich augenscheinlich sofort in Zinkchlorid und Sauerstoff.

In Wasser suspendiertes *Thonerdehydrat* wird, wie dies schon Grouvelle fand, durch Chlor nicht aufgelöst, eine Bildung von unterchlorigsaurer Thonerde findet nicht statt. Dennoch existiert diese Verbindung, welche durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aluminiumsulfat erhalten werden kann. Eine von den Verfassern hergestellte Bleichflüssigkeit enthält:

Chlor als Chlorat	0,026	p. c.
Dem entsprechend Chlorid	0,130	„
Bleichendes Chlor	1,866	„
Zersetzungschlorid	0,400	„
Calcium	1,553	„
Aluminium	1,396	„
SO_3	2,719	„

Von dem bleichenden Chlor muſs 0,551 als freie unterchlorige Säure vorhanden gewesen sein, so daſs auch hier ein Teil des Aluminiumhypochlorits sich sofort unter Freiwerden von HOCl zersetzt. Diese Zersetzung wird unzweifelhaft bei längerer Aufbewahrung fortschreiten müssen.

Die Versuche über *die Veränderungen, welche die Bleichflüssigkeiten bei der Aufbewahrung erleiden*, ergaben, daſs man alle Bleichlösungen unbedingt vor Licht zu schützen hat. Verschluſs gegenüber der Luft ist bei Chlorkalk und Chlormagnesia weniger wesentlich.

Was die Umwandlung von Chlorkalk in Calciumchlorat anbetrifft, so wurde das Verhalten von Chlorkalklösung 1. beim Erhitzen für sich, 2. beim Erhitzen nach dem Sättigen

UNIVERSITY CALIFORNIA

mit salzsäurefreiem Chlor, 3. beim Erhitzen unter fortwährendem Einleiten von Chlor und die Umwandlung von Chlorkalk in Chlorat bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Es ergab sich, dafs, um die möglichst günstige Umwandlung des Chlorkalks in Chlorat herbeizuführen, weder Temperaturerhöhung, noch Überschufs an Chlor für sich allein genügen; es müssen vielmehr beide Bedingungen vorhanden sein. Ein grofser Überschufs an Chlor ist keinesfalls von Nöten, wenn nicht schädlich. Im Grofsen braucht man keine künstliche Temperaturerhöhung, sondern es genügt dann die durch die Reaktion selbst hervorgebrachte Wärme zur Vollendung der Reaktion. Sehr schädlich ist es, eine Temperaturerhöhung ohne Anwesenheit von überschüssigem Chlor herbeizuführen, weil dann sehr viel Sauerstoff entweicht und Chlorid gebildet wird, was durch den Überschufs an Chlor verhindert zu werden scheint.

Schliefslich wurden *Bleichversuche* ausgeführt, um einen Anhaltspunkt dafür zu bekommen, welcher Unterschied in der Energie der Wirkung zwischen den verschiedenen Bleichflüssigkeiten besteht. Es wurden angefeuchtete Läppchen von Türkischrotzeug in die Flüssigkeiten gebracht und die Zeit bestimmt, innerhalb welcher das Rot verschwunden war. Die Lösungen waren stets von gleicher chlorimetrischer Stärke. Die Bleichversuche erstreckten sich auf Chlorkalk, Magnesia-, Zink- und Thonerdebleichflüssigkeit mit und ohne Einleiten von Kohlensäure, mit verschiedenen Säuren, mit mehr oder weniger Säure und bei Gegenwart von Natriumdicarbonat.

1. Versuche mit und ohne Einleiten von Kohlensäure:

	Für sich	Eine Minute mit Kohlensäurestrom behandelt
Chlorkalk	48 Stdn. — Min.	6 Stdn. — Min.
Magnesiableichflüssigkeit	36 „ — „	6 „ 30 „
Zinkbleichflüssigkeit	1 „ 32 „	— „ 33 „
Thonerdeflüssigkeit	3 „ 30 „	2 „ 10 „

2. Mit verschiedenen Säuren.

	Für sich	Mit CO_2	Mit Oxalsäure	Mit Essigsäure
Chlorkalk	nicht gebl. (24 Stdn.)	20 Min.	15 Min.	18 Min.
Eau de Javelle	desgl. desgl.	4 Stdn.	—	—
Chlorozon	15 Min.	—	—	—
Chlorwasser	12 „	—	—	—
Unterchlorige Säure	10 „	—	—	—

3. Versuche mit mehr oder weniger Säure.

a. Chlorkalk mit 1 Mol. Essigsäure auf 2 At. Cl. 2 Stdn 20 Min.
b. Chlorkalk mit 2 Mol. Essigsäure auf 2 At. Cl. 16 Min.
c. Chlorkalk mit 1 Mol. $ZnSO_4$ auf 4 At. Cl. 17 Stdn. 16 Min.
d. Chlorkalk mit 2 Mol. $ZnSO_4$ auf 4 At. Cl. 6 Stdn. 16 Min.

4. Eine Natriumdicarbonat enthaltende Bleichlauge brauchte 1$^1/_2$ Stunden, eine mit Essigsäure angesäuerte Chlorkalklösung von gleicher Stärke aber nur 10 Min. zur Erzielung der gleichen Wirkung auf Türkischrot.

Versuche mit Essigsäure stellten heraus, dafs schon eine minimale Menge derselben den Bleichprozefs sehr stark aktivierte, indem das gebildete Calciumacetat durch die bei der Spaltung von HOCl in aktiven Sauerstoff und HCl frei werdende Salzsäure stets wieder von neuem zersetzt und die Essigsäure frei gemacht wird. Das Resultat hat zu einem Patente (D. R.-P. 31741) geführt. (Chem. Ind. 8. 337—346. Sept. Zürich.)

D. Sidersky, *Studien über gewisse Beziehungen, welche zwischen dem Strontian und dem Rohrzucker existieren. I.* Die Aufgabe, welche Vf. sich zunächst stellte, war, die Löslichkeit des Strontians in den Zuckerlösungen festzustellen. Die Strontianbestimmung in den Zuckerlösungen geschah durch Titrieren mit normaler Salpetersäure und Phenolphtaleïn, die Zuckerbestimmung durch Zerlegen der Lösung durch Kohlensäure und Polarisieren.

Es ergab sich, daſs der Strontian in Zuckerlösungen verschiedener Konzentration löslich ist, und zwar steht er immer in arithmetischem Verhältnisse zum Zucker, wenn die verschiedenen Lösungen dieselbe Temperatur haben. Die Löslichkeit ist um so gröſser, je höher die Temperatur ist. Die Versuche des Vfs. haben zu folgenden Formeln geführt:

° C.	Auf 10 g Zucker		Differenz für 1 p. c. Zucker	
	SrO g	$Sr(OH)_2$ + 8 aq.	SrO g	$Sr(OH)_2$ + 8 aq.
+ 3°	1,21	3,10	0,085	0,218
+ 15°	1,48	3,79	0,092	0,236
+ 24°	1,87	4,79	0,132	0,335
+ 40°	3,55	9,10	0,207	0,531

Diese Regelmäſsigkeit in der Löslichkeit des Strontians für Zuckerlösungen verschiedener Konzentration und derselben Temperatur existiert bei den anderen dem Strontian analogen Basen, wie Kalk und Baryt, nicht.

Die Löslichkeit des Kalkes wurde von Maumené, Péligot und Berthelot (Annal. Chim. Phys. **54**. 377. **66**. 171), diejenige des Baryts von Pellet (La fabrication du sucre par Pellet et Sencier, p. 86) untersucht; aber weder die eine, noch die andere dieser Basen zeigt eine Löslichkeit, die in geradem Verhältnisse zum Zucker steht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. 1885. 239; Scheibler's N. Z. **15**. 205—209.)

G. Marek, *Untersuchungen über den Einfluſs der Samenträger von Zuckerrüben auf den Zuckergehalt der nachfolgenden Generation, wenn selbe a. in verschiedenen Zeiträumen, b. in verschiedenen Distanzen gezogen waren.* (Fühling's Landw. Ztg. **34**. 641; Scheibler's N. Z. **15**. 218—23.)

Die Zuckerindustrie Brasiliens. Im Jahre 1882 bestanden 29 von der Regierung konzessionierte Zentralfabriken, 1883 51, und im Jahre 1884 sind 61 Fabriken mit einem garantierten Kapital von etwa 50 Millionen Mark zum Teil schon im Betrieb, zum Teil erst im Bau begriffen. Das Kilogramm Rohr wird kontraktmäſsig mit 6—8 Réis bezahlt, der Durchschnittspreis pro Kilogramm Zucker ging in den letzten drei Jahren von 148 auf 130 Réis zurück (1 Réis = $^1/_5$ Pfg.). Eine der gröſsten Fabriken gewann im Jahre 1881 an 131 Arbeitstagen aus 62 000 000 kg Zuckerrohr 4 255 000 kg Zucker und 689 400 l Branntwein; 1882 in 140 Arbeitstagen aus 54 000 000 kg Rohr 3 800 000 kg Zucker und 915 000 l Branntwein; 1883 in 54 Arbeitstagen aus 23 000 000 kg Rohr 170 000 kg Zucker und 264 000 l Branntwein. Analysen des Zuckers ergaben folgende Zahlen:

	Zucker erster Qualität aus einer Zentralfabrik	Bester Zucker aus Privatfabriken, Ausstellung in Maranhao.
Zucker, krystallisierbarer	99,28 p. c.	88,00 p. c.
Glykose	0,50 „	4,06 „
Feuchtigkeit	0,40 „	2,02 „
Asche	0,25 „	2,40 „
Organische Substanzen	0,15 „	3,70 „

Von den Verbesserungen, die in der letzten Zeit in der brasilianischen Zuckerfabrikation eingeführt wurden, sind die Cylinder von Brisonneaux zum Ausquetschen des Zuckerrohrs zu erwähnen. Dieselben steigerten die Ausbeute von der bisher gewöhnlichen $6^1/_2$—$7^1/_2$ p. c. auf $8^1/_2$ p. c. Über das Ergebnis des gleichfalls neuerdings eingeführten Diffusionsverfahrens verlautet noch nichts. Die betreffende Fabrik reinigt die Zuckersäfte durch Übersättigen mit Kalk und fällt den Kalk mit Kohlensäure. In anderen Fabriken wird zum Reinigen der Säfte schweflige Säure angewandt.

Von groſser Bedeutung für die Entwicklung der Zuckerindustrie in Brasilien ist der in den letzten Jahren stark betriebene Bau von Eisenbahnen.

Es scheint, daſs diese Industrie Brasiliens einer unberechenbaren Ausdehnung fähig ist, sobald nur Arbeits- und Absatzverhältnisse dies gestatten. Die gegenwärtige ungünstige Lage der letzteren soll freilich vielen der schon bestehenden Fabriken mit dem Ruin drohen.

Der Gesamtzuckerexport Brasiliens betrug:

1881/82	1882/83	1883/84
246 729 276 kg	223 865 220 kg	235 387 240 kg.

während er im Finanzjahre 1870/71 nur 116 039 324 kg betrug. (D. Handelsarchiv 1885. 934; SCHEIBLER's N. Z. **15**. 217—18.)

G. Burkhard, *Zur Bestimmung der Alkalität bei der Zuckerfabrikation.* Bei der Alkalitätsbestimmung der Fabriksäfte der Zuckerfabriken, welche auf Ätzkalk bezogen wird, arbeitet man bekanntlich fast überall so, daſs man an der Einteilung der Bürette gleich $^1/_{100}$ Volumprozente Kalk abliest. Zu diesem Zwecke ist eine Anzahl mehr oder minder tauglicher Apparate konstruiert worden, die ihn auf die verschiedenste Art und Weise zu erreichen suchen.

Vf. schlägt nun vor, 58 ccm (Äquivalentgewicht des Kalkes = 28) der zu prüfenden Zuckerflüssigkeit abzumessen und mit Zehntelnormalsäure zu titrieren; jeder Kubikzentimeter derselben giebt dann 0,01 Volum Prozente Kalk an. Sind Lösungen von gröſserer Alkalität zu titrieren, so verwendet man Normalsäure, wo alsdann jeder Kubikzentimeter derselben 0,1 g Kalk in 100 ccm Lösung anzeigt. Für die Titrierung des Strontians miſst man 13,3 ccm seiner Lösung ab; es ist alsdann wiederum 1 ccm verbrauchte Normalsäure = 0,1% $Sr(OH)_2 + 8H_2O$. Zum Abmessen der kalk- bezw. strontianhaltigen Flüssigkeit dienen am besten hierfür eigens justierte Vollpipetten. Eine Vergröſserung des apparativen Teiles, welche bei den anderen vorgeschlagenen Methoden die Miſsstände bedingt, wird hierdurch zwar auch bewirkt; diese ist aber jedenfalls verschwindend klein gegenüber der Aufstellung einer Anzahl besonderer Säurebehälter und Titriervorrichtungen, wie dieselben bei den anderen Methoden notwendig sind.

Am geeignetsten ist Normalsäure zu verwenden, da die bei der Titration mit Schwefelsäure ausfallenden schwefelsauren Verbindungen den Farbenwechsel des Indikators nicht so deutlich wahrnehmen lassen, wie dies in der klaren Lösung der Chloride der Fall ist. (SCHEIBLER's N.-Z. **15**. 223—225.)

H. Leplay, *Untersuchung der Melassen für Entzuckerung und Brennerei.* I. Über das Vorkommen in der Rübenmelasse eines optisch-neutralen Zuckers, mit Abkömmlingen von höherem Drehungsvermögen als Rohrzucker (Nadelzucker, Pluszucker, Raffinose, Saccharin, Scheinzucker) und von Linksdrehung (Minuszucker).

II. Untersuchungen über die Zuckerbestimmung mittels Baryt.

III. Untersuchungen über das Verschwinden des Überschusses durch Kupfer unter dem Einflusse der Zuckerfällung aus Melasse durch kryštallisiertes Barythydrat.

IV. Gärung der Melasse, welche zu den vorhergehenden Versuchen gedient hat, vor und nach der Fällung des Zuckerbaryts und Analyse der Produkte.

V. Einfluſs der Zeit auf die beiden Zuckerbestimmungen.

VI. Bestimmung des Zuckers durch Polarisation und durch Kupferlösung nach Inversion in Füllmassen, Melassen und Osmoseprodukten der Arbeitszeit 1884—1885. Bestimmung des Gehaltes von optisch-neutralem Zucker auf 100-Polarisationszucker, oder des Coëffizienten für den optisch-neutralen Zucker.

VII. Wirkung der Osmose auf den optisch-neutralen Zucker. — VIII. Anhang. — (Bull. assoc. chim. **3**. No. 7; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **22**. 1036—1059.)

Alexander Herzfeld, *Untersuchungen über Invertzucker.* — I. Über die Mengenverhältnisse des Invertzuckers im indischen Zuckers und über die Natur dieses Invertzuckers. — Über die Bestimmung des Invertzuckers im Rübenzucker. — III. Über die Bedeutung des Invertzuckers in der Raffinerie. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **22**. 967—1029.)

J. V. Divis, *Saccharisation des Rübensaftes auf barometrischer Grundlage.* Die Vorrichtung beruht auf dem Prinzip ALEXANDER's, wonach die Höhen zweier Flüssigkeitssäulen in den Schenkeln einer kommunizierenden Röhre im umgekehrten Verhältnis zu den spezifischen Gewichten stehen. Das Verfahren, zu dessen Ausführung nur 100 bis 150 ccm Saft erforderlich sind, eignet sich auch zu Dichtebestimmungen von Alkohol, Essig etc.

Man bringt in zwei enge, etwa 50 ccm fassende Glasgefäſse zwei Bürettenröhren von nur 5 mm innerem Durchmesser, welche mit Schwimmern und mit Zentimeter- und Millimeterteilung bis 100 ccm versehen sind. In das eine Gefäſs wird destillirtes Wasser, in das andere der zu untersuchende Rübensaft gegossen. Die beiden Bürettenröhren sind an ihrem oberen Ende mit einer gemeinsamen Röhre, zum Teil aus Kautschuk, zum Teil aus Messing, verbunden, aus welcher die Luft ausgesaugt werden kann, worauf luftdicht geschlossen wird. Durch das Saugen wird der Luftdruck in beiden Büretten vermindert, infolge dessen steigen beide Flüssigkeitssäulen in die Höhe, und zwar das Wasser

höher, als der spezifisch schwerere Saft. Darauf wird Wasser und Saft in die beiden Glasgefäfse bis zur ursprünglichen Höhe nachgefüllt. Nach Ablesung der beobachteten Steighöhe und Einsetzen der Werte in die betreffende Formel kann das gesuchte spezifische Gewicht des Rübensaftes leicht berechnet werden.

Es bedeute s die Dichte des Wassers, s_1 die des Rübensaftes, V die Höhe der Wassersäule, V_1 die des Rübensaftes, so ist: $s : s_1 = V_1 : V$, und da $s = 1$ ist, so wird $s_1 = \frac{V}{V_1}$.

Um den Vorgang und die Berechnung zu vereinfachen, wird bei den Versuchen die gleiche Höhe der Wassersäule angenommen, d. h. die Luftverdünnung in den Büretten stets soweit getrieben, dafs die Wassersäule bis 50 cm steigt. Eine empirische Reduktionstabelle, in welcher eine bestimmte Zentimeterzahl als Differenz der Höhe dem gesuchten spezifischen Gewichte entspricht, macht eine Berechnung entbehrlich und beschleunigt die Ausführung des Versuches. Der Apparat ist desto empfindlicher, je gröfser die Steighöhe der beiden Flüssigkeiten ist, und gewährt bei einer Höhe von 100 cm genügende Genauigkeit der Resultate, denn es entspricht dann ein Saccharimetergrad Balling einer Höhendifferenz von 4 mm, was leicht und genau ablesbar ist. (Ztschr. für Zuckerind. in Böhmen. 1885. 1; Scheibler's N.-Z. 15. 194—195.)

Ganser, *Wie läfst sich am besten der sogenannte eiserne Bestand für Truppen im Felde herstellen?* (Arch f. Hygieine 3. 500—519. Sorau.)

C. Clausnitzer, *Photochemigraphisches Verfahren.* Das zur Reproduktion bestimmte umgekehrte Negativ mufs auf Spiegelglas gefertigt sein, damit es in dichten Kontakt mit der Zinkplatte gebracht werden kann; es mufs in den Strichen und Linien möglichst klar, im Fond aber möglichst dicht sein.

Auf richtige Belichtung kommt sehr viel an. Überlichtete Negative kommen beim Entwickeln sehr rasch, und auch die dunkeln Linien, welche klar bleiben sollen, färben sich; bei unterbelichteten Negativen hingegen kommen die hellen Theile zu langsam und bleiben durchsichtig.

Man höre mit Entwickeln auf, sobald die Zeichnung mit allen Details deutlich sichtbar ist, wasche dann die Platte sofort ab, fixiere mit Cyankalium und wasche es dann nochmals längere Zeit. Dann giefse man eine Mischung von 30 g Kupfervitriol, 3½ g Bromkalium, 240 ccm Wasser über die Platte und lasse dieselbe so lange einwirken, bis die Schicht fast weifs erscheint (die Mischung kann wieder verwendet werden); dann spüle man gründlich ab und übergiefse mit einer Mischung von 1 Tl. Silbernitrat und 10 Tln. Wasser.

Die Platte wird sich sofort schwärzen. Decken sich die feinen Linien bei Anwendung des Kupfervitriols zu, so ist das Negativ überlichtet. Bei richtig getroffener Belichtung zeigen sich die weifsen Stellen (des Positivs) ganz dicht und die Linien völlig durchsichtig.

Eine gut polierte Zinkplatte von entsprechender Gröfse, die man vorher nochmals mit feinstem Bimssteinpulver abreibt, wird mit reinem Wasser abgewaschen und noch nafs im Dunkelzimmer mit folgender Mischung übergossen:

Das Weifse eines frischen Eies wird zu Schnee geschlagen und mit 285 ccm Wasser und 3 g fein pulverisiertem, doppeltchromsaurem Kali vermischt. Nachdem sich dies gesetzt hat, wird es filtriert. Wenn man die Platte zum ersten Male hiermit übergiefst, kann man die überschüssige Mischung in den Spültrog abfliefsen lassen, später aber lasse man die Mischung in die Flasche zurücklaufen, weil sie dann wiederholt gebraucht werden kann. Die Zinkplatte, die man etwas schräg hält, läfst man über einer Gasflamme trocknen, nehme sich aber in Acht, dafs sie nicht heifs wird. Nach dem Trocknen und Abkühlen ist sie zur Belichtung fertig. Man bringe die Platte jetzt in einen Kopierrahmen, lege das Negativ mit der Schichtseite nach unten darauf und schliefse den Rahmen. Die Belichtung dauert 2—4 Minuten, je nach der Art der Arbeit. Am besten belichtet man in direktem Sonnenlichte. Man bringt nun den Rahmen ins Dunkelzimmer zurück, nimmt die Zinkplatte heraus und schwärzt sie mittels einer rauhen Walze und guter, nicht zu dünner Umdruckfarbe ein. Je steifer die Farbe ist, desto besser wird der Umdruck. Die eingeschwärzte Platte wird in ein mit reinem Wasser gefülltes Gefäfs gebracht und die überschüssige Umdruckfarbe aus den nicht belichteten Partien mittelst eines ganz nassen Baumwollbäuschchens entfernt. Dies mufs unter kurzer kreisrunder Bewegung der Hand geschehen, in den Ecken beginnend und ganz allmählich und sehr vorsichtig dem Bilde zugehend; bei hastiger Führung des Bäuschchens kann der Umdruck in den feinen Linien leicht zerstört werden.

Wenn die Belichtung richtig getroffen war, läfst sich die Zeichnung leicht entwickeln; war die Platte überlichtet, so haftet die Umdruckfarbe an der Zinkplatte, und beim Entfernen derselben wird das Bild leicht verletzt. War die Platte unterbelichtet, so waschen

sich auch Theile des Bildes mit ab, zumal die feineren Linien desselben. In beiden Fällen ist es das beste, die Platte nochmals mit einer konzentrierten Lösung von Potasche und mit feinem Bimssteinpulver zu polieren, sie rein abzuwaschen und die ganze Prozedur zu wiederholen. Nach einiger Erfahrung läfst sich die richtige Belichtungsdauer leicht bestimmen. War diese richtig, und ist alle überschüssige Umdruckfarbe entfernt, so spüle man die Platte in Wasser ab und trockne unter Anwendung von Wärme. Wenn sie sich wieder abgekühlt hat, bestreut man sie mit feinstem Harzpulver, reibt sie gut damit ein und entfernt das überschüssige Pulver. Dann erwärme man die Platte, bis das Harzpulver anfängt zu schmelzen, was man an dem etwas Dunklerwerden des Pulvers erkennt. Hierauf ätze man, lasse die Platte sich abkühlen, wiederhole das Einschwärzen, streue wieder Harzpulver auf, erwärme wieder und setze die Operationen fort, bis die Ätzung die gewünschte Tiefe erreicht hat.

Nach dieser Methode wird jeder, der einige Kenntnis der Zinkhochätzung hat, gute Resultate erzielen. (Lithographer and Printer; Phot. Arch. **36**. 363—365).

C. Engler, *Über die Ursachen der Explosionen in Rufsöfen.* Im Anschlufs an seinen früher veröffentlichten Bericht über Staubexplosionen (**35**. 718) teilt Vf. die Resultate analytischer Untersuchungen von Rufsofengasen, sowie die aus denselben gezogenen Schlüsse auf die Ursachen jener Explosionen mit.

Die Rufsfabriken des badischen Schwarzwaldes bedienten sich als Rohmaterial für die Rufsfabrikation des dortselbst aufgesammelten Tannenharzes, später benutzte man nur noch die nach dem Ausschmelzen und Auspressen des Rohharzes hinterbleibenden Prefsrückstände, die etwa zu gleichen Teilen aus Harz und aus Rinde, Holzteilen etc. bestehen. In den letzten Jahren verbrennt man aufser diesen Rückständen auch noch erhebliche Mengen Gasteer oder die schwereren Abfälle von der Steinkohlenteerdestillation.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten gasanalytischen Resultate sind mit Gasen erhalten, welche den Rufskammern meist in einigen Metern Entfernung von der Mündung des Brennschachtes mittels Aspirators entnommen wurden. 100 Voltle. enthalten:

	Rufsöfen					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Doll in Griefsbach		Müller in Löcherberg	Müller in Petersthal	André Dreher in Oppenau	
Kohlensäure	6,2	7,6	9,5	10,8	10,2	10,5
Kohlenoxyd	0,5	0,9	0,8	0,8	0,9	1,4
Sauerstoff	13,4	10,6	7,8	6,2	6,8	6,1

Sumpfgas und Wasserstoff, ebensowenig schwere durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Kohlenwasserstoffe konnten mit Ausnahme bei III, wo 0,9 p. c. der letzteren gefunden wurden, nicht nachgewiesen werden.

Bei normalem Ofenbetrieb können Rufsexplosionen überhaupt nicht vorkommen; dieselben treten hauptsächlich ein des Morgens beim Anfeuern der Öfen, sowie während des Betriebes, wenn plötzlich zu grofse Massen Teeröle etc. aufgegeben werden. Im ersteren Falle können Explosionen dadurch entstehen, dafs durch Aufgeben des Brennmateriales auf die vom vorhergehenden Abend noch heifse Ofensohle Schmelzgase gebildet werden, welche, wenn sie sich im Kühlraum mit Luft mischen, explodieren, sobald bei nachträglichem Entzünden der Gase im Ofenschacht die Flamme in jenen Raum hineinschlägt. Im anderen Falle erklären sich die Explosionen ebenfalls durch Bildung solcher unverbrannten Schweelgase, denn wenn auch während des Betriebes fortwährende Flamme vorhanden ist, so kann doch beim Hineintreten von zu grofsen Massen Teerölen etc. in den heifsen Ofenschacht sehr leicht die vor eintretende Luft nicht ausreichen, um die entwickelten Gase zu verbrennen. Mischen sich diese dann im Kühlraum mit Luft oder mit Rufs und Luft, so ist die Bedingung zur Explosion da. Als wirksamstes Mittel zum Schutze vor Explosionen erscheint sonach ein sorgfältiger Betrieb, vor allem ist sofortiges Anzünden des beim Beginne eingegebenen Materials, sowie vorsichtige und gleichmäfsige Zugabe dieses letzteren während des Betriebes notwendig. (Chem. Ind. **8**. 385—86. Chem. Techn. Laboratorium. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

Kleine Mitteilungen.

Das Niello, von R. Kayser. Das Niello, welches besonders zur Verzierung der sogen. Tulaer Dosen und sonstigen Metallarbeiten dient, wird nach dem Vf. dargestellt aus 15 g Silber, 90 g Kupfer und 150 g Blei, welche Metalle miteinander in einem Tiegel geschmolzen und mit einem Stück trockenen Holzes bis zur vollkommenen Vereinigung umgerührt werden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mischt man 750 g Schwefel und 15 g Salmiak unter die Masse und setzt die Erhitzung so lange fort, bis der Überschufs des Schwefels verflüchtigt ist. Man giefst dann die Masse in ein Gefäfs aus, dessen Boden mit Schwefelblumen bedeckt ist, und verschliefst das Gefäfs dicht, damit die Masse bis zum Erkalten den Schwefeldämpfen ausgesetzt bleibt. Hierauf schmilzt man sie nochmals und giefst sie dann in Stangen. Der Zweck, zu welchem diese Masse gebraucht werden soll, ist die Hervorbringung von Figuren oder Verzierungen aller Art auf Gold- oder Silberarbeiten. Hierbei geht man auf folgende Art zu Werke. Auf der Oberfläche der zu verzierenden Gegenstände wird eine beliebige Zeichnung durch Pressen oder Gravieren vertieft angebracht, das Niello in ein feines Pulver verwandelt, mit einer schwachen Lösung von arabischem Gummi angerieben und sodann mit einem Pinsel in die vertieften oder gravierten Stellen eingestrichen, die Gegenstände vollständig getrocknet und dann entweder über freiem Feuer, oder noch besser in einer Muffel das Niello in Flufs gebracht oder eingeschmolzen. Hierauf nimmt man den Gegenstand aus der Muffel und, falls das Niello rein und ohne Blasen geschmolzen erscheint, schreitet man zum Polieren, welches auf gleiche Weise wie bei Silber bewirkt wird. (Chem. Hülfsbuch; D. Ind. Ztg. **26.** 347.)

Überziehen der Metalle mit Regenbogenfarben. Die Metalle kann man rasch auf billige Weise durch Bedeckung ihrer Oberfläche mit einer dünnen Schicht einer unterschwefligsauren Lösung färben. In wenigen Minuten giebt man dadurch Gegenständen aus Messing oder Kanonenmetall die Farbe von Gold, Kupfer Karmin, Kastanienbraun, hellem Anilinblau, einem blässeren Blau oder endlich von einem rötlichen Weifs, und zwar je nach der Dicke der Schicht und der Dauer der Einwirkung der Flüssigkeit. Die so erhaltenen Farben besitzen einen schönen Glanz, und wenn die Gegenstände zuvor der Behandlung von Säuren und Alkalien unterworfen waren, so haften die Farben so fest an der Oberfläche, dafs sie durch die zum Polieren verwendeten Werkzeuge nicht leiden.

Zur Darstellung der ätzenden Flüssigkeit löst man 42,5 g unterschwefelsaures Natron in 450 g Wasser und mischt dazu eine Lösung von 45,5 g Bleizucker in 250 g Wasser. Erwärmt man diese Mischung auf 88—93°, so zersetzt sie sich und läfst Schwefelblei in starken Flocken fallen. Ist nun gleichzeitig ein Metall zugegen, so lagert sich ein Teil des Schwefelbleies auf demselben ab und die obengenannten Farben treten je nach der Dicke des Niederschlages auf. Damit dieser Niederschlag gleichmäfsig entsteht, ist es notwendig, dafs die Gegenstände durch und durch gleichmäfsig erwärmt werden. Unterwirft man Eisen diesem Prozesse, so bekommt es ein stahlblaues Ansehen; Zink wird braun. Wendet man statt des Bleizuckers eine gleiche Menge Schwefelsäure an und verfährt übrigens, wie angegeben, nur mit dem Unterschiede, etwas mehr zu erwärmen, so werden Kanonenmetall oder Bronze erst rot, dann grün und zuletzt prächtig grün-rot. Nur dieser letzte Ton zeigt sich dauerhaft, nicht aber die übrigen. Es ist möglich, schöne Marmorimitationen zu erhalten, wenn man eine Bleilösung, nachdem sie mit Traganth verdickt ist, auf zuvor bis zu 100° erhitzte Bronze aufträgt und diese schliefslich mit der schwefelbleihaltigen Flüssigkeit behandelt. Die Flüssigkeit kann wiederholt verwendet werden.

Zinkgegenstände können mit schönen Farbenüberzügen versehen werden, wenn man sie ca. zwei bis drei Minuten lang in ein aus 60 g Nickelsalz, 60 g Salmiak in 1 l Wasser bestehendes Bad einstellt. Die Gegenstände werden erst dunkelstrohgelb, dann braun, purpurviolett und indigoblau. Die mit dieser Metallisierung versehenen Gegenstände halten leichtes Bürsten, Kratzen und Abwischen sehr gut aus.

Nach einer anderen Mitteilung von Fr. Hartmann färbt man kleine Metallgegenstände, wie Knöpfe, Schnallen, Schliefsen etc., auf folgende Weise: Für Farben des Regenbogens steckt man die Messingknöpfe mit den Öfen auf einen Kupferdraht, taucht sie in ein Bad von Bleioxydnatronlösung — durch Kochen von Ätznatron mit Bleiglätte frisch dargestellt und in ein Porzellangefäfs gegossen; in das Bad wird ein Leinensäckchen gehängt, welches mit feingepulverter Glätte oder mit Bleioxydhydrat gefüllt ist und die Lösung immer in der ursprünglichen Zusammensetzung erhält — und berührt einen Knopf nach dem andern in der Mitte mit dem Platindrahte, welcher mit dem positiven Pole der Batterie verbunden ist, bis die gewünschte Farbe hervortritt. Die Anwendung eines starken galvanischen Stromes ist zu vermeiden, indem sonst die Farbenringe gewöhnlich mifsfarbig werden. Durch Glühen der abgespülten und getrockneten Knöpfe tritt die Farbe noch lebhafter hervor.

Minder umständlich lassen sich auf blankem Messing farbige Überzüge durch Anwendung

verschiedener Chemikalien darstellen, mit welchen man die Gegenstände bestreicht oder sie in die Flüssigkeit eintaucht. Beispiele solcher Überzüge sind:

Für Goldgelb: Eintauchen in vollkommen neutrale Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd.

Für mattes Graugrün: Wiederholtes Bestreichen mit sehr verdünnter Lösung von Kupferchlorid.

Für Violett: Starkes Erhitzen und Bestreichen mittels eines mit Chlorantimon getränkten Baumwollbäuschhens.

Für Goldrot: Aufreiben eines Breies aus 4 Tln. Schlemmkreide und 1 Tl. Mussivgold mit Wasser befeuchtet.

Für Überzüge mit pulverförmiger Bronze von beliebiger Nüance:

Einreiben mit sehr wenig Leinöl, gleichmäfsiges Aufpudern der Bronze aus einem Staubbeutel und Erhitzen in einer Eisenpfanne auf etwa 300°.

In neuerer Zeit macht man auch kleine Gegenstände durch Eintauchen in eine starke Salpetersäure rauh, wäscht und trocknet und überstreicht sie mit einem schnell trocknenden Weingeistlacke, den man durch Pikrinsäure satt goldgelb, durch Fuchsin rot, durch Methylviolett violett, durch Anilinblau dunkelblau gefärbt hat, und erhält so die Gegenstände mit den betreffenden Farben und starkem Metallglanze.

Das letztgenannte Verfahren ist, wie leicht einzusehen, nur eine Nachahmung der durch sogenannte Oxydation dargestellten Farben und sind die so erhaltenen Überzüge nicht besonders dauerhaft, werden aber ziemlich häufig für Waren geringerer Qualität angewendet. (Techniker; D. Ind.-Ztg. **26.** 477.)

Darstellung von Holzgeist in Schottland, von C. A. Fawsitt. Die Holzgeistdarstellung bildet einen bedeutenden Industriezweig im Westen von Schottland; namentlich werden dort harte Hölzer zur Destillation verwendet, besonders Eichen, Buchen und Birken. Folgende Zahlen geben eine Vergleichung der Destillationsprodukte von 100 Grammteilen Eichen und schottischem Tannenholz:

	Rohe Säure	Essigsäure	Teer	Kohle
Eiche	47,6	5,4	6,4	24,9
Tanne	45,0	2,7	10,0	28,0.

Das Holz wird vor der Destillation mindestens ein Jahr lang gelagert, um es lufttrocken zu machen. Stammholz giebt eine bedeutend bessere Destillationsausbeute als Astholz. Ebenso zeigt sich zwischen gesundem und ungesundem Holze ein bedeutender Unterschied. Neben der Art des Holzes übt besonders die Temperatur, bei welcher destilliert wird und im geringeren Grade auch die Gröfse der Retorten bedeutenden Einflufs auf die Ausbeute aus. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs bei einer Temperatur von 350—400° die besten Ergebnisse erhalten werden. Wenn die Temperatur über 400° steigt, so zeigt sich eine Zunahme von Essigsäure, nicht aber, wie man erwarten würde, an Aceton. Nach Angaben in manchen Büchern soll sich bei hoher Temperatur eine gröfsere Ausbeute an Holzgeist ergeben. Vf. kann dies jedoch nicht durch seine Erfahrungen bestätigen.

Das Destillat von der Holzdestillation besteht, wie bekannt, aus Teer und aus einer wässerigen Flüssigkeit, welche Holzgeist und Essigsäure enthält. Diese wässerige Flüssigkeit (42—47 p. c. vom Holzgewichte) sammelt sich beim Stehen über dem Teere und wird von letzterem getrennt.

Die Essigsäure wird in Schottland gewöhnlich zur Darstellung von Calciumacetat, Eisenlösung oder braunem Bleizucker verwendet. Bei Darstellung von Calciumacetat wird die wässerige Flüssigkeit zur Trennung von teerigen Bestandteilen zuerst destilliert, das Destillat mit Kalk gesättigt und wiederum destilliert, wobei zuerst Holzgeist übergeht, welcher getrennt aufgefangen wird.

Wenn Eisenlösung oder Bleizucker gewonnen werden soll, verfährt man in Schottland gewöhnlich so, dafs man das wässerige Holzdestillat gleich fraktioniert destilliert und den Holzgeist getrennt auffängt. Der so erhaltene rohe Holzgeist, oder wie er in Schottland genannt wird: *Wood naphta*, hat 0,97—0,99 spez. Gew.; derselbe ist von dunkler Farbe, hat einen starken Geruch und enthält neben bedeutenden Mengen von Wasser noch Methylalkohol, Aceton, Methylacetat, Aldehyd, Allylalkohol und Dimethylacetat, ebenso Methylamin, essigsaures Ammoniak und teerige Stoffe.

Der Reinigungsprozefs, welcher in Schottland gewöhnlich Verwendung findet, besteht in Destillation mit Kalk. Die in der Naphta aufgelösten teerigen Stoffe lassen sich nur schwer entfernen. Trotzdem, dafs sie bedeutend über 100° sieden, destillieren sie leicht mit dem Holzgeiste über; sie können aber durch Verdünnung desselben mit Wasser als ölige Schicht abgeschieden werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Öle ist wenig bekannt; nach Cahours enthalten sie hauptsächlich Toluol und Xylole.

Der Holzgeist, wie er in den Handel gebracht wird, ist farblos und hat ein spezifisches Gew. von 0,827 bei 15,5°. Er darf sich beim Vermischen mit Wasser nicht trüben. Eine Trübung deutet auf einen Gehalt an den oben erwähnten Ölen. Als Handelsprobe dient hauptsächlich die Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Holzgeist findet grofse Anwendung zur Herstellung von denaturiertem Weingeiste (*methylated spirit*). Aber erst seit der Einführung der Anilinfarbenfabrikation hat der Holzgeist seine jetzige Wichtigkeit als Handelsprodukt erlangt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 319; Pol. Journ. **258.** 370—371.)

Inhalt: Burkhard, G., Bestimm. der Alkalität bei der Zuckerfabrikation 59. — Clausnitzer, C., Photochemigraphisches Verfahren 60. — Divis, J. V., Saccharisation des Rübensaftes 59. — Engel, W., Amidoverbindungen methylierter Benzole 54. — Engler, C., Explosionen in Rufsöfen 61. — Fawsitt, C. A., Darstellung von Holzgeist in Schottland 63. — Fileti, M., Cuminäther und Darst. von Cuminalkohol 53. — Ganser, Eiserner Bestand der Truppen im Felde 60. — Guareschi und Daccomo, Chlor- und Bromnitrochinone 53. — Herzfeld A., Invertzucker, Bestimm. im Rübenzucker 59. — Kayser, R., Niello 62. — Krüger, P., Derivate des Hydroxylamins 51. — Le Chatelier, H., Numerische Gesetze des chem. Gleichgewichts 50. — Leplay, H., Melassen 59. — Luginin, Verbrennungswärme der Äther der organ. Säuren 49. — Lunge, G. und L. Landolt, Beitr. zur Kenntnis verschiedener Bleichflüssigkeiten 55. — Marek, G., Einfl. der Samenträger von Zuckerrüben auf den Zuckergehalt der nachfolgenden Generation 58. — Monari, A., Neue Sulfonsäuren 51. — Potier, A., Theorie der Kältemischungen 50. — Sarrau, E., Spannung der gesättigten Dämpfe 50. — Scholvien, L., Knallsäure 50. — Sidersky, S., Beziehungen zwischen dem Strontian und Rohrzucker 57. — Überziehen der Metalle mit Regenbogenfarben 62. — Zuckerindustrie Brasiliens 58.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig,**

Mit Beginn des Jahres 1886 erscheint in unserem Verlage wöchentlich:

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung der Herren Professoren Dr. **J. Bernstein**, Dr. **A. v. Koenen**, Dr. **Victor Meyer**, Dr. **B. Schwalbe** und anderer Gelehrten

herausgegeben von

Friedrich Vieweg & Sohn.

Preis pro Quartal 2 M. 50 Pfg. Probenummern gratis und franco. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und Postanstalt entgegen.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buhhhandlung.)

Soeben erschien:

Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an technischen Lehranstalten bearbeitet

von **Prof. Dr. Max Zaengerle.**

Erster Band. **Unorganische Chemie. Dritte** vermehrte Auflage. Mit 152 Holzstichen und einer Tafel in Farbendruck. g. 8. geh. **Preis 6 Mark.**

Zweiter Band. **Organische Chemie. Dritte** vermehrte Auflage. Mit 31 Holzstichen. gr. 8. geh. **Preis 3 Mark.**

Die Unterzeichnete hat im Auftrag zu verkaufen: **Liebig's Jahresberichte von 1847 bis 1867.** 20 Bände und Register von 1847 bis 1886 in 2 Bänden. Pappband mit Titel. Gut erhalten, und sieht gefl. Geboten entgegen.

Marburg i. Hessen, Dezember 1885. **N. G. Elwert'sche** Universitätsbuchhandlung.

Wer ist Käufer für Chlorzink, Zinkvitriol, Kupferoxyd, Kupfervitriol. Offerten sub **H. 25508 an Haasenstein & Vogler in Leipzig.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 5. **Chemisches Central-Blatt.** 3. Februar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, sehr systemat. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

A. C. Oudemans, jun., *Über den Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter und dem Drehungsvermögen aktiver Substanzen.* Das spezifische Drehungsvermögen der verschiedenen Salze der Podocarpinsäure (**74.** 693) und der Chinasäure ist bei den gleichen Konzentrationsbedingungen fast das nämliche.

Diese Erscheinung ist analog derjenigen, welche man bei der Einwirkung von Säuren auf einsäurige Alkaloide beobachtet hat. Dies geht deutlicher aus folgender Zusammenstellung hervor, in welcher das spezifische Drehungsvermögen der Podocarpinsäure unter dem Einfluſs der Alkalien und dasjenige der Chinasäure in der Form verschiedener Salze bei gleicher Konzentration (3 Mol. ausgedrückt in Milligrammen auf 22 ccm Flüssigkeit) zusammengetragen sind.

Spezifisches Drehungsvermögen der *Podocarpinsäure*
„ „ in Form des Kalisalzes + 134,3°.
„ „ in Form des Natronsalzes + 133,3°.
„ „ in Form des Ammonsalzes + 133,0°.
„ „ der *Chinasäure* ($C_7H_{12}O_6$).
„ „ in Form des Kalisalzes — 48,8°.
„ „ in Form des Natronsalzes — 48,9°.
„ „ in Form des Ammoniumsalzes — 47,9°.
„ „ in Form des Bariumsalzes — 46,6°.
„ „ in Form des Strontiumsalzes — 48,7°.
„ „ in Form des Calciumsalzes — 48,7°.
„ „ in Form des Magnesiumsalzes — 47,8°.
„ „ in Form des Zinksalzes — 51,0°.

Das Mittel dieser letzteren Zahlen ist — 48,5°.

Es geht daraus hervor: 1. daſs die Differenzen zwischen den beobachteten Werten und das Mittel im ganzen sehr gering sind; 2. daſs (in Übereinstimmung mit der Thatsache, welche man bei der Einwirkung von einem Säureüberschuſs auf die einsäurigen Alkaloide beobachtet hat) ein Überschuſs der einen oder anderen Base (Kali, Natron, Ammoniak), welcher den Lösungen der entsprechenden Salze zugefügt wird, nicht merklich das spezifische Drehungsvermögen vermehrt, und 3. daſs der Einfluſs der Konzentration sich nicht gleichmäſsig bei den verschiedenen Chinaten bemerkbar macht (sehr wenig bei den Alkalisalzen, dagegen sehr bei den Salzen der alkalischen Erden und des Zinks). Im allgemeinen schlieſslich wächst das spezifische Drehungsvermögen mit der Konzentration. Diese Beobachtungen dehnte Vf. auch noch auf die Tartrate aus. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 166—70. Delft.)

J. A. Groshans, *Über eine Art, die Siedepunkte zu berechnen.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 153—65. Scheveningen.)

Sp. U. Pickering, *Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten und festen Körper.* (Chem. N. **52.** 239—40 u. 251—53. 13. u. 20. Nov. 1885.)

J. A. Groshans, *Über einige neue Analogien zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 307—30. Dez. 1885.)

A. Joly, *Thermische Untersuchungen über die Hydrate der Arsensäure.* (C. r. **101.** 1262—64. [14.*] Dez. 1885.)

A. Müller, *Verbrennungswärme einiger Amine.* Folgendes sind die Resultate der kalorimetrischen Bestimmungen:

	Verbrennungswärme für 1 Mol.		Verbrennungs-wärme für 1 g. Gasförmig	Bildungswärme für 1 Mol. Gasförmig. (C. Diamant.)
	Gasförmig in cal	Flüssig		
Monomethylamin	256,9	—	8,276	9,6
Dimethylamin	426,0	—	9,458	3,5
Trimethylamin	577,6	—	9,783	14,9
Diäthylamin	724,4	716,9	9,918	31,1
Triäthylamin	1047,1	1038,3	10,363	34,4
Monoisoamylamin	876,1	867,6	10,069	42,1

(Bull. Paris. **44.** 608—11. 20. Dez. 1885.)

Ch. Lüdeking, *Über die spezifischen Wärmen, spezifischen Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser.* Der Vf. zieht aus seinen Untersuchungen folgende allgemeine Schlüsse. Im allgemeinen zeigt sich, daſs die spezifischen Gewichte, spezifischen Wärmen und Hydratationswärmen, wenn man sie für die vier untersuchten Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure) vergleicht, in nahem Zusammenhang stehen. Eine Zunahme im Molekulargewicht macht sich stets in bestimmter Weise bei den obigen Eigenschaften geltend. Bei der Untersuchung der niederen Hydrate freilich treten wesentliche Differenzen auf. Aus denselben läſst sich mit groſser Wahrscheinlichkeit schlieſsen, daſs die Säuren im flüssigen Zustande aus m Molekülen ($C_nH_{2n}O_2$) bestehen, und weiter, daſs dieses m einen verschiedenen Wert für die verschiedenen Säuren hat. Die negative Wärmeentwicklung bei der Bildung der Essigsäure, Propion- und Buttersäurehydrate rührt von der Dissociation dieser komplizierten Moleküle her. Die Verdünnung einer Substanz erhöht bekanntlich im Gaszustande den Grad der Dissociation, und ebenso ist es wahrscheinlich auch bei unseren flüssigen Säuren der Fall. Ihre komplizierten Moleküle, welche die Unterschiede in den niederen Hydraten bedingen, sind bei gröſseren Verdünnungen dissociiert, und dann zeigt sich relative Übereinstimmung.

Daſs Buttersäure den gröſsten negativen Wärmeeffekt zeigt, dürfte daher rühren, daſs dieselbe am nächsten dem festen Zustande sich befindet, und daſs weiter ihre Verwandtschaft zu Wasser kleiner ist, als bei den anderen Säuren. Sie nähert sich in ihrem Verhalten schon den wirklich fetten Säuren. Auch die Abweichungen bei der Ameisensäure lassen sich erklären. Bei ihr ist die Verwandtschaft zu Wasser am gröſsten, und der Wert von m am kleinsten. Danach sind alle Bedingungen für eine groſse Wärmeentwicklung bei der Bildung der ersten Hydrate gegeben. (Wied. Ann. **27.** 72—90.)

3. Anorganische Chemie.

Frank L. Teed, *Über die Zersetzung von Kaliumchlorat beim Erhitzen.* Durch Erhitzen von Kaliumchlorat bis zu verschiedenen Graden der Zersetzung, Bestimmung des Sauerstoffes und des gebildeten Kaliumchlorids ist der Vf. zu dem Resultate gelangt, daſs die Zersetzung nach der Gleichung:

$$10KClO_3 = 6KClO_4 + 4KCl + 3O_2$$

stattfindet. (Chem. N. **52.** 248. 13. [5.] Nov. 1885. London. Chem. Soc.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Dissociation des Hydrats $HBr.2H_2O$.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 331—46. Dez. 1885. London.)

F. Raschig, *Verhalten einiger organischer Jodstickstoffe.* Salzsaures Methylamin geht vollständig in Dijodmethylamin über, wenn man es mit der nötigen Menge Natron-

lauge versetzt und dann auf einmal das berechnete Quantum von Jod in Jodkalium gelöst hinzugiebt:

$$CH_3NH_2HCl + 4J + 3NaOH = CH_3NJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O.$$

Sorgt man dafür, dafs für jedes Gramm aufgewendetes Jod etwa 50—100 ccm Flüssigkeit vorhanden sind, so fällt sofort ein braunroter Niederschlag, der nach wenigen Minuten ziegelrot wird und sich schnell so absetzt, dafs er leicht abfiltriert werden kann. Frisch dargestellt ist er in Salzsäure vollständig löslich; getrocknet, langsamer aber auch unter Wasser zersetzt es sich bald unter Braunfärbung; dann läfst Salzsäure einen Rückstand von Jod. Auf Zusatz von Ammoniak geht in Wasser suspendiertes Dijodmethylamin sofort in schwarzes Dijodamin über:

$$CH_3NJ_2 + NH_3 = NHJ_2 + CH_3NH_2.$$

Es wurde gefunden $\frac{J}{N}$ = 2,06; 2,03; das aus der Lösung in Salzsäure dargestellte Platinchloriddoppelsalz hatte 44,23 p. c. Pt; berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$: 43,93, für $(NH_3CH_3)_2PtCl_6$: 41,30. Auf Zusatz von Kalilauge schlägt die ziegelrote Färbung des Dijodmethylamins in eine gelbbraune um; die Zusammensetzung bleibt aber dieselbe: $\frac{J}{N}$ = 1,96; Pt = 41,25; 41,06. Schon STAHLSCHMIDT (POGG. Ann. **119**. 425) erhielt aus den Produkten der Einwirkung des Jodmethyls auf Jodstickstoff eine Flüssigkeit, die mit Kalilauge ein *gelbes Dijodmethylamin* lieferte. Läfst man unter zeitweiligem Umschütteln Dijodmethylamin mehrere Tage mit Kalilauge stehen, so löst es sich vollständig ohne jede Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zurückgebildetes Methylamin, Jodkalium und jodsaures Kali enthält:

$$3CH_3NJ_2 + 6KOH = 3CH_3NH_2 + 2KJO_3 + 4KJ.$$

Säuert man eine solche Lösung vorsichtig an, so wird Jod in Freiheit gesetzt, welches mit dem vorhandenen Methylamin sofort Dijodmethylamin bildet, das durch einen Überschufs von Salzsäure natürlich wieder zu Methylamin und Chlorjod gelöst wird. Wäre, wie man wohl erwarten durfte, durch Einwirkung der Kalilösung das Jod im Dijodmethylamin durch Hydroxyl ersetzt worden, so durfte beim Ansäuern kein Dijodmethylamin wieder ausfallen.

Joddimethylamin $(CH_3)_2NJ$ wurde bisher nicht beschrieben. Es wird in berechneter Menge genau wie Dijodmethylamin erhalten:

$$(CH_3)_2NHHCl + 2J + 2NaOH = (CH_3)_2NJ + NaCl + NaJ + 2H_2O$$

und fällt als schwefelgelber, beim Umrühren sich schnell absetzender Niederschlag von schwachem jodoformartigen Geruch nieder; $\frac{J}{N}$ = 1,04; 0,97; 1,12. Auch in feuchtem Zustande wird es bald unter Zersetzung dunkel; auf porösen Thonplatten getrocknet, zersetzt es sich bei Berührung mit einem heifsen Körper, gerade wie Dijodmethylamin durch seine ganze Masse unter Ausstofsung von Joddämpfen, doch ohne Explosion. In Wasser suspendiert, geht es mit Ammoniak nach wenigen Minuten in einen schwarzen Körper über, der sich als Sesquijodamin erweist: $\frac{J}{N}$ = 1,58. Mit Kalilauge versetzt, ändert Joddimethylamin seine gelbe Farbe in eine grüngelbe um; die Zusammensetzung bleibt dieselbe: $\frac{J}{N}$ = 1,05. Nach 24 Stunden ist der Körper von Kali vollständig aufgelöst; auch hier ist Dimethylamin zurückgebildet worden und Jodkalium und jodsaures Kali entstanden; denn beim Ansäuern der Lösung fällt wieder Joddimethylamin aus.

Dijodmethylamin und Joddimethylamin lösen sich mit Leichtigkeit in Cyankaliumlösungen auf, und die Reaktion, welche dabei eintritt, ist wohl zweifellos dieselbe, wie beim Jodstickstoff; es entsteht Jodcyan, Kaliumhydroxyd, und die ursprüngliche Base wird zurückgebildet. Joddimethylamin ist auch in Alkohol und in Äther in geringer Menge löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als gelbe, sich schnell dunkel färbende Kruste zurück.

Dijodäthylamin und *Joddiäthylamin* werden genau wie die Methylverbindungen als ziegelrote, resp. orangegelbe Niederschläge erhalten; sie zersetzen sich aber schon nach wenigen Sekunden unter Bildung von Jodoform und von schmierigen dunkelblauen Flüssigkeiten, die sich nicht in Salzsäure lösen und beim Erhitzen Joddämpfe ausstofsen. Diese unerquicklichen Körper entstehen sofort, wenn mehr als die berechnete Menge der Basis

im Verhältnis zum Jod vorhanden ist; ein solches Zersetzungsprodukt war auch die dunkle Flüssigkeit, welche Würtz (Ann. Chim. Phys. [3.] **30.** 478) aus Äthylamin auf Zusatz von Jodlösung erhalten und als Dijodäthylamin beschrieben hat. (Lieb. Ann. **230.** 221 bis 224. Sept. 1885. Berlin.)

A. Joly, *Über die Darstellung der Unterphosphorsäure.* Salzer hat zwei Bariumhypophosphate beschrieben: ein Dibariumsalz $2BaO.PO_4$, welches man durch Fällung einer Lösung von unterphosphorsaurem Natrium durch Chlorbarium erhält, und ein Monobariumsalz, welches krystallisiert, wenn man ein siedendes, verdünntes Lösungsgemisch von Mononatriumhypophosphat und Chlorbarium erkalten läfst. Bei der Wiederholung des letzteren Versuches hat der Vf. Niederschläge mit wechselnden Barytmengen erhalten, welche demnach nur Gemenge der beiden genannten Salze sein können. Um die Unterphosphorsäure aus ihrem Barytsalz darzustellen und genau die anzuwendenden Mengen Schwefelsäure zu berechnen, ist es notwendig, die genaue Zusammensetzung des Hypophosphats zu kennen und die Bedingungen, unter denen sich das Monosalz bildet, scharf festzustellen.

Wenn man in eine Lösung von Mononatriumhypophosphat eine äquivalente Menge Chlorbarium bringt, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag; die Lösungen, welche aufeinander zur Einwirkung gebracht wurden, verhielten sich gegen Orange neutral: die Flüssigkeit, in der sich der Niederschlag abgeschieden hatte, war stark sauer geworden, und eine sofortige acidimetrische Prüfung ergab, dafs $^1/_2$ Äq. Säure freigeworden war. Der Niederschlag ist demnach ein Dibariumhypophosphat. Überläfst man diesen Niederschlag in Berührung mit der sauren Flüssigkeit sich selbst, nachdem man letztere durch einige Tropfen Orange rot gefärbt hat, so nimmt der Titer der Säure allmählich ab, und wenn die Flüssigkeit neutral geworden ist, so hat sich der gallertartige Niederschlag vollständig in Krystalle des Monobariumsalzes umgewandelt, welche um so schöner sind, je langsamer die Krystallisation vor sich gegangen ist. Diese Umwandlung eines gallertartigen Niederschlages in Krystalle von verschiedener Zusammensetzung, welche nicht etwa eine molekulare Umwandlung, sondern die Folge einer chemischen Einwirkung zwischen dem bereits gebildeten Niederschlag und der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure ist, wird durch Rühren, sowie auch durch Erhöhung der Temperatur auf 50—60° beschleunigt. Führt man die Reaktion bei 100° aus, so verwandelt sich der gallertartige Niederschlag fast unmittelbar in einen körnigen von gleicher Zusammensetzung, welcher dann nur noch langsam auf die Säure einwirkt; bringt man diesen Niederschlag auf ein Filter, bevor man sich überzeugt hat, dafs die sekundäre Reaktion vollendet ist, so erhält man immer ein Gemenge der beiden Bariumsalze. Hiernach ist es also am besten, bei einer Temperatur von 60° zu arbeiten und dabei rasch mit einem Glasstab umzurühren.

Das Monobariumhypophosphat ist fast unlöslich in Wasser; es giebt 2 Äq. Wasser (10,8 p. c.) ab, wenn man es auf 140° erhitzt; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Wasserstoffentwicklung, welcher mit grüner Flamme brennt.

Der Vf. hat das Monobariumhypophosphat ferner auf direktem Wege aus dem Produkte der langsamen Verbrennung des Phosphors gewonnen und auf diese Weise die Darstellung der Unterphosphorsäure vereinfachen können.

Zuerst wird der Titer der sauren Flüssigkeit mit Natronlauge bei Gegenwart von Orange No. 3 bestimmt, dann erhitzt man bis nahe zum Siedepunkte und setzt soviel kohlensaures Barium hinzu, als zum Neutralisieren des vierten Teils der Säure nötig ist. Beim Abkühlen krystallisiert das Monobariumhypophosphat allein. Diese Menge Carbonat ist mehr als ausreichend, um die in dem Säuregemenge vorhandene Unterphosphorsäure, welche niemals mehr als 16 p. c. davon beträgt, zu sättigen; es kann sich kein Phosphit absetzen, weil dieses sehr löslich ist, und unter den genannten Versuchsbedingungen hat man auch nicht die Fällung von Phosphat zu fürchten, denn obgleich das Monobariumphosphat durch Wasser in unlösliches Dibariumphosphat umgewandelt wird, so tritt diese Zersetzung bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von freier Säure doch nicht ein. Der krystallinische Niederschlag von Hypophosphat wird mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit beim Sieden Silbernitrat nicht mehr reduziert, und schliefslich durch Krystallisation aus sehr verdünnter siedender Salpetersäure gereinigt.

Wenn nach ein- bis zweitägigem Stehen des Monobariumphosphats mit 1 Äq. Schwefelsäure (1 : 1) die Reaktion vollendet ist, so dampft man die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne. Obwohl Salzer die Unterphosphorsäure nicht krystallisiert erhalten hat, hat der Vf. beobachtet, dafs, wenn der Sirup eine der Formel $PO_4 + 6HO$ sich nähernde Zusammensetzung erlangt hat, Krystalle entstehen. Diese Krystalle werden auf einer verglühten Porzellanplatte abgesogen und enthalten 63,1 p. c. wasserfreie Säure, was der Formel $PO_4.4HO$ (ber. 63,6 p. c.) entspricht. Es sind rechtwinklige, mitunter sehr voluminöse, wahrscheinlich orthorhombische Tafeln. Sie sind zerfliefslich und lösen sich rasch in einer kleinen Menge Wasser.

Die Lösung fällt auf Zusatz von Silbernitrat weiſs. Der Niederschlag schwärzt sich nicht, wenn man die Flüssigkeit kocht. Er löst sich beim Erwärmen in einer mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Salpetersäure. (C. r. **101.** 1148—50. [7.*] Dez. 1885.)

Sp. U. Pickering, *Über die Konstitution von wasserhaltigen und Doppelsalzen.* (Chem. N. **52.** 268. 27. [19.*] Nov. 1885. London. Chem. Soc.)

P. T. Cleve, *Neue Untersuchungen über Didymverbindungen.* Didymoxyd, Di_2O_3; Didymsuperoxyd, Di_4O_9 (?); Didymchlorid, $Di_2Cl_3 + 6H_2O$; Didymoxychlorid, $DiOCl$; Didymbromid, $DiBr_3 + 6H_2O$; Didymzinkbromid, $DiBr_3 + 3ZnBr + 12H_2O$; Didymchloraurat, $DiCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$; Didymbromaurat, $DiBr_3 + AuBr_3 + 10H_2O$; Didymchloroplatinat, $DiCl_3 + PtCl_4 + 10^1/_2 H_2O$; Didymnitrat, $Di(NO_3)_3 + 6H_2O$; Didymjodat, $Di_2JO_3 + 6H_2O$; Didymperjodat, $DiJO_5 + 4H_2O$; Didymsulfat, a. wasserfreies, $Di_2(SO_4)_3$; b. $Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$; c. $Di_2(SO_4)_3 + 5H_2O$; Didymkaliumsulfat, $2Di_2(SO_4)_3 + 9K_2SO_4 + 3H_2O$; Didymammoniumsulfat, $DiNH_4(SO_4)_2 + 4H_2O$; Didymselenat, $Di_2SeO_4 + 5H_2O$; Didymkaliumselenat, $DiK_2SeO_4 + 5H_2O$; Didymammoniumselenat, $Di(NH_4)(SeO_4)_2 + 5H_2O$; Didymsulfit, $Di_2(SO_3)_3 + 6H_2O$; Didymselenit: a. basisches, $3Di_2O_3.8SeO_2 + 21H_2O$; b. saures, $Di_2O_3.4SeO_2 + 5H_2O$; Didymborat, $DiBO_3$; Didymanhydrometaphosphat, $Di_2O_3.5P_2O_5$; Didymcarbonat, $Di_2(CO_3)_3 + 8H_2O$; Didymkaliumcarbonat, $DiK(CO_3)_2 + 6H_2O$; Didymnitrooxalat, $[Di.NO_3.C_2O_4H]_2C_2O_4 + 11H_2O$; Didymvanadat: a. Ortho, $DiVO_4$; b. saures, $Di_2O_3.5V_2O_5 + 28H_2O$; Didymformiat, $Di(CHO_2)_3$; Didymacetat, $Di(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$ und $Di(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$; Didympropionat, $Di(C_3H_5O_2)_3 + 3H_2O$; Didymäthylsulfat, $Di(C_2H_5)_3(SO_4)_3 + 9H_2O$.

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Gewichte und die Molekularvolume analoger Didym- und Samariumverbindungen zusammengestellt:

	Didymium		Samarium.	
	Spez. Gew.	Molekularvol.	Spez. Gew.	Molekularvol.
R_2O_3	7,179	46,2	8,347	41,7
$RCl_3 + 6H_2O$	2,286	155,9	2,383	153,0
$ROCl$	5,751	33,6	7,017	28,7
$RBr_3 + 6H_2O$	2,810	174,4	2,971	167,6
$RCl_6Au + 10H_2O$	2,663	274,5	2,742	269,5
$RBr_6Au + 10H_2O$	3,304	302,1	3,390	296,7
$RCl_7Pt + 10^1/_2H_2O$	2,689	288	2,712	288,5
$R_3NO_3 + 6H_2O$	2,249	193,9	2,375	186,9
$RJO_5 + 4H_2O$	3,760	112	3,793	113,1
$R_2 3SO_4$	3,667	156	3,898	150,8
$R_2 3SO_4 + 8H_2O$	2,829	253,1	2,930	249,6
$RNH_4.2SO_4$	3,080	114,3	3,191	112,8
$RNH_4.2SO_4 + 4H_2O$ . . .	2,575	164,7	2,675	161,5
$R_2 3SeO_4$	4,442	160,5	4,077	178,8
RK_2SeO_4	3,839	121,7	4,113	115,5
RBO_3	5,700	35,3	6,048	34,6
RP_5O_{14}	3,345	155,8	3,487	151,7
$RV_5O_{14} + 28H_2O$	2,494	700	2,524	698,0
R_3CHO_2	3,430	80,8	3,733	76,35
$R_3C_2H_3O_2$	2,157	150,1	2,208	148,1
$R_3C_2H_3O_2 + 4H_2O$	1,882	207,8	1,940	205,7
$R_3C_3H_5O_2$	1,861	194	1,894	194,8
$R_3C_3H_5O_2 + 3H_2O$	1,741	238,4	1,786	237
$R_3C_2H_5.3SO_4 + 9H_2O$ . . .	1,863	364,5	1,879	365,6

Hieraus ergiebt sich, daſs die spezifischen Gewichte der Didymverbindungen kleiner, die Molekularvolume aber gröſser sind, als die der entsprechenden Samariumverbindungen. Es giebt aber einige Ausnahmen: das spezifische Gewicht des wasserfreien Didymselenats ist gröſser, als das des Samariumsalzes, eine Ausnahme, welche der Vf. nicht erklären kann. Das Molekularvolum des Chloroplatinats, des Perjodats, des wasserfreien Propionats und des Äthylsulfats vom Didym ist etwas kleiner, als die entsprechenden Volume der Samariumsalze, wovon der Vf. die Ursache in einer Ungenauigkeit der Bestimmungen oder auch in einer geringen Verunreinigung erblickt. (Chem. N. **52.** 227—29. 255—56. 264—65. 278—79 und 291—92.)

L. L'Hôte, *Darstellung von Vanadylchlorid VO_2Cl_2.* Der Vf. hat mehrere Kilogramm Vanadinit von San Luis Potosi in Mexico verarbeitet und gefunden, daſs dieses Mineral sich am besten zur Darstellung der Vanadinverbindungen eignet. Durch die Analyse wurde folgende Zusammensetzung festgestellt:

Kieselsäure und Thonerde	13,20
Kalk	5,48
Eisenoxyd	3,08
Manganoxyd	1,57
Kupferoxyd	10,01
Bleioxyd	43,08
Arsensäure	0,46
Vanadinsäure	14,42
Glühverlust	8,70
	100,00.

Das zerriebene Mineral wurde mit seinem einfachen Gewichte Lampenruſs vermischt, mit Öl zu einem Teig angerieben, scharf getrocknet, geglüht und in der Wärme mit Chlor behandelt. Letzteres war zuvor durch Schwefelsäure gut getrocknet worden. Die Röhre, welche die Substanz enthielt, wurde in einem Bade aus Öl und Paraffin erhitzt. Der Kasten desselben war mit einer Röhre zum Ableiten der Dämpfe versehen und hatte auſserdem eine Kupferröhre zum Einschieben der Glasröhre. Zum Aufsaugen des Vanadylchlorids dienten Uförmige, von Kältemischungen umgebene Röhren.

Nachdem der Apparat vollständig mit Chlor gefüllt war, erhitzte man das Ölbad vorsichtig; das Vanadylchlorid beginnt bei 210° zu sieden. Man steigert die Temperatur dann bis auf 300°. Wenn keine Dämpfe mehr übergehen, wird die Chlorentwicklung unterbrochen und die Röhre durch eine andere ersetzt, sobald die Darstellung kontinuierlich ist.

Das kondensierte Vanadylchlorid ist eine goldgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft rötliche Dämpfe ausstöſst. Ihr spez. Gew. ist 1,854 bei 18°. (C. r. **101.** 1151 bis 1152. [7.*] Dez. 1885.)

J. T. Brierley, *Über einige neue Vanadinverbindungen.* Wenn eine blaue Lösung von Hypovanadinsulfat mit einer farblosen Lösung eines alkalischen Metavanadats gemischt wird, so entsteht eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit; wird dann ein geringer Überschuſs von Natronlösung hinzugesetzt, so ändert sich die Farbe rasch in schwarz. Verschiedene gut krystallisierende Salze von purpurroter oder dunkelgrüner Farbe mit metallischem Glanz können aus dieser schwarz gefärbten Lösung abgeschieden werden. Folgende fünf Salze werden beschrieben:

1. $2V_2O_4.V_2O_5.2Na_2O.13H_2O$, löslich.
2. $2V_2O_4.V_2O_5.2K_2O.6H_2O$, löslich.
3. $2V_2O_4.4V_2O_5.5K_2O.H_2O$, unlöslich.
4. $2V_2O_4.2V_2O_5.(NH_4)_2O.14H_2O$, löslich.
5. $2V_2O_4.4V_2O_5.3[(NH_4)_2O)].6H_2O$, unlöslich.

(Chem. N. **52.** 268. 27. [19.] Nov. 1885. London. Chem. Soc.)

4. Organische Chemie.

V. C. Vaughan, *Tyrotoxicon, das Käsegift.* Das Käsegift hat Vf. durch Faulenlassen von Käse dargestellt. Dasselbe wurde in langen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser, Chloroform, Alkohol und Äther löslich sind. Das kleinste sichtbare Krystallfragment, auf die Zungenspitze gebracht, verursachte einen scharfen stechenden Schmerz an der Applikationsstelle und in wenigen Minuten Trockenheit und Konstriktion im Schlunde. Eine gröſsere Menge verursachte Übelkeit, Erbrechen und Diarrhöe. Bei der Siedehitze des Wassers ist das Gift flüchtig, und deswegen könnte nach Vf. giftiger Käse durch Erhitzen auf die angegebene Temperatur ungiftig gemacht werden. (New-York Med. Journ. 1. Aug. 1885; D. Med. Ztg. **6.** 1060—61.)

A. C. Oudemans, *Über Dichte, Ausdehnungskoeffizienten und Brechungsindex des Äthyläthers.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 269—84.)

Ch. Dubois und **L. Padé,** *Untersuchungen über die Fette.* Bestimmung der Löslichkeit der Fette und Fettsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln (Forts. von **85.** 872). (Bull. Paris. **44.** 602—608. 20. Dez. [12. Nov.] 1885. Paris.)

Rudolf Andreasch, *Beiträge zur Kenntnis der Sulfhydantoïne. 1. Konstitution des Nitrososulfhydantoïns und der Nitrosothioglykolsäure; 2. Reduktion des Isonitrososulfhydantoïns; 3. Imidocarbaminbetathiomilchsäure; Oxydation derselben; 4. Methylsulfhydantoïn; 5. Isonitrosomethylsulfhydantoïn.* (Monh. f. Chem. **6**. 821—43. Nov. 1885.)

C. O'Sullivan, *Vorkommen von Raffinose in der Gerste.* Wenn ein alkoholisches Gerstenextrakt zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig ätherhaltigem Alkohol behandelt wird, so erhält man Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren die Gestalt rhombischer Prismen haben, mit einem Doma parallel zur kürzeren Axe. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. $5H_2O$. Sie schmelzen mit wenig Wasser, sind aber nicht leicht löslich in starkem Alkohol. Sie reduzieren die Kupferlösung nicht. Ihr Drehungsindex ist $\alpha_j = +135°$; durch Invertase wurden sie langsam, durch einprozentige, verdünnte Schwefelsäure aber rasch invertiert. Das Produkt der Inversion reduziert die Kupferlösung leicht. Mit Hefe geht es leicht in Gärung über und giebt mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure. (Chem. N. **52**. 293. 11. [3.] Dez. 1885. London. Chem. Soc.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, *Über eine Methode der Analyse von Kohlenwasserstoffgemengen der aromatischen Reihe.* Es existieren in der aromatischen Reihe vier isomere Körper von der Formel C_8H_{10}: das Äthylbenzol und die drei Xylole. Alle vier können beim Erhitzen von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen entstehen. Es bildet sich z. B., um den einfachsten Fall zu wählen, beim Erhitzen von Toluol im geschlossenen oder offenen Gefäfs mit Chloraluminium eine Reihe von Produkten, welche mit dem Benzol beginnt und bis zu Körpern aufsteigt, deren Siedepunkt über 400° liegt. Nachdem diese letzteren soviel als möglich durch fraktionierte Destillation abgeschieden waren, wollten die Vff. die niedrigeren Glieder von der Formel C_8H_{10}, welche nach dem Benzol und Toluol folgen und bei 138° sieden, näher untersuchen. Es handelt sich besonders darum, zu bestimmen, ob das Toluol beim Sieden im offenen Gefäfs teilweise unter Bildung von Körpern der Fettreihe, Äthylen, Propylen und dessen Homologen, zersetzt wird, oder ob die Reaktion sich auf die Verdrängung des Methyls aus dem Toluol nach der Gleichung $2C_6H_5CH_3 = C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$ beschränkt.

Sie haben durch frühere Versuche dargethan, dafs das Äthylen sich mit dem Benzol oder Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium verbindet. Es folgt daraus, dafs die Bildung von Äthylen in dieser Reaktion nicht durch die Entwicklung dieses Gases, sondern durch die Gegenwart von Äthylbenzol und Äthyltoluol unter den Produkten angezeigt wird; deshalb wurde in dem bei 138° siedenden Anteil nach Äthylbenzol gesucht.

Diese Frage ist für den Fall, dafs man das Toluol im geschlossenen Gefäfs auf 200° mit Chloraluminium erhitzt, bereits gelöst, da sich unter diesen Umständen beträchtliche Mengen Äthylbenzole bilden. Bei niedrigerer Temperatur aber ist die Zersetzung des Toluols viel weniger vollständig, und man kann demnach erwarten, dafs in dem Xylolgemenge nur eine geringe Menge von Äthylbenzol vorhanden ist. Um diese nachzuweisen, mufste ein neues analytisches Verfahren aufgefunden werden. Die besten Methoden, die zu diesem Zwecke bis jetzt existieren, stützen sich auf die genauen und sorgfältigen Untersuchungen von Jacobsen über die Sulfosäuren. Diese Untersuchungen haben die Mittel gewährt, die drei Xylole im grofsen darzustellen, allein das Verfahren, bei welchem fraktionierte Krystallisationen in Anwendung kommen, bietet für die Analyse geringer Mengen Schwierigkeiten dar. Die älteren Methoden, welche auf Oxydation der Kohlenwasserstoffe beruhen, liefern zwei charakteristische Produkte, aber immer mit grofsem Substanzverlust, und da die Kohlenwasserstoffe durch die Oxydationsmittel ungleich verbrannt werden, so läfst sich aus der Menge der erhaltenen Säuren kein Schlufs auf die relative Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemenges herleiten.

Durch das hier zu beschreibende Verfahren ist es den Vff. gelungen, jeden der isomeren Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} in Substanzen zu verwandeln, welche sich ebenso leicht trennen lassen, wie die der Mineralchemie, auch findet dabei nicht nur kein Substanzverlust statt, sondern die Verbindungen, welche man schliefslich bestimmt, besitzen überdies das fünf- bis siebenfache Gewicht des der Analyse unterworfenen Kohlenwasserstoffes.

Die Methode besteht darin, dafs man die Kohlenwasserstoffe mit Brom behandelt. Es läfst sich dann die Analyse mit einigen Gramm Substanz ausführen; wenn aber Äthylbenzol zugegen ist, so ist es besser, eine etwas gröfsere Menge, etwa bis 5 g anzuwenden.

Durch trocknes Brom, dem 1 p. c. Jod beigemengt ist, werden die Xylole glatt in Tetrabromprodukte übergeführt, während das Äthylbenzol nur ein Dibromderivat giebt. Letzteres ist zwar weniger gut bestimmt, allein es läfst sich bei Gegenwart von Aluminiumbromid oder auch -chlorid, leicht in Pentabromäthylbenzol umwandeln. Die Bildung dieses Pentabromäthylbenzols ist bereits von Gustavson angegeben worden, allein er hat es nicht näher beschrieben. Es schmilzt bei 141,5°, krystallisiert in schönen, klinorhom-

bischen Prismen und destilliert mit starker Zersetzung bei gewöhnlichem Drucke, läfst sich aber unter einem Drucke von 160 mm unzersetzt destillieren. Es ist in 11 Teilen Petroleumäther bei 20° löslich, und das Dibromderivat, welches sich durch die Einwirkung des jodhaltigen Broms bildet, ist fast in jedem Verhältnis mit Petroleumäther mischbar.

Das Tetrabromxylol hat eine weit geringere Löslichkeit: 1 Teil verlangt mindestens 200 Teile Petroleumäther. Man kann demnach das Äthylbenzol auf folgende Weise abscheiden.

Man versetzt das Kohlenwasserstoffgemenge ungefähr mit seinem zehnfachen Gewicht Brom mit 1 p. c. Jod und überläfst das Ganze zehn Stunden lang der gewöhnlichen Temperatur. Dann beseitigt man das überschüssige Brom durch Kalilösung, trocknet das bromierte Produkt und wäscht dasselbe successive mit Petroleumäther aus, bis das extrahierte Produkt einen höheren Schmelzpunkt als 240° zeigt. Der Äther wird bis zur beginnenden Krystallisation verdampft. Man kann selbst das Abdampfen solange fortsetzen, als die Tetrabromxylole, welche sich abscheiden, einen höheren Schmelzpunkt haben, und dann nach dem oben gegebenen Löslichkeitskoeffizienten die geringe Menge dieser Körper, welche in der Lösung, deren Gewicht man bestimmt, zurückbleibt, berechnen.

Es mufs nun das Äthylbenzol in eine bestimmte Verbindung übergeführt werden. Nachdem man die Lösung abgedampft und den Petroleumäther verjagt hat, mischt man das teilweise bromierte Produkt mit seinem vier- bis fünffachen Gewicht Brom, worin es sich ohne chemische Einwirkung löst; sobald man aber Brom- oder Chloraluminium hinzusetzt, entwickelt sich sofort Bromwasserstoff. Nach einer Einwirkung bis zu zwölf Stunden ist aller Wasserstoff des Kerns durch Brom ersetzt, während die Äthylgruppe intakt geblieben ist. Man reinigt durch Waschen mit Kali, krystallisiert aus Benzol und wägt das Pentabromäthylbenzol. Für die geringe Menge Tetrabromxylol, welche zurückgeblieben ist, mufs eine Korrektion gemacht und eine Brombestimmung ausgeführt werden, welche zur Kontrolle und zur Berechnung des in der gewogenen Substanz enthaltenen Pentabromäthylbenzols dient.

Die Vff. haben auf diese Weise ungfähr 10 p. c. Äthylbenzol in einem bei 137° siedenden Produkte gefunden, welches erhalten worden war, indem man das Toluol mit 20 p. c. Chloraluminium zwei Tage lang auf 110° erhitzte.

Die Bildung des Äthylens und seiner Homologen lafst sich durch eine Kondensation des Methylens, welches sich bei der Reaktion:

$$2C_6H_5CH_3 = 2C_6H_6 + C_2H_4$$

entwickelt, erklären, und demnach würde das Äthylbenzol durch die Reaktion:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5C_2H_5$$

entstehen. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Reaktionen bei Gegenwart von Chloraluminium stattfinden; allein es ist gewifs, dafs letzteres zu gleicher Zeit eine weit energischere Einwirkung auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ausübt, indem der Kern C_6H_6 selbst zerstört und dadurch eine sehr verwickelte Reihe von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, deren Untersuchung durch die gegenwärtig zur Verfügung stehenden analytischen Mittel sehr schwierig ist.

Die Vff. hoffen, bald über die Zusammensetzung der Produkte von der Formel C_9H_{12}, welche isomer mit dem Mesitylen sind, näheres mitteilen zu können, auch beabsichtigen sie, einige höher siedende Körper in dieser Hinsicht zu prüfen, welche nicht der Benzolreihe angehören.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde Petroleumäther vom Siedepunkt 80—90° angewendet, weil er fast die gleiche Menge der drei Tetrabromxylole löst und deshalb an der relativen Zusammensetzung des nach der Extraktion zurückbleibenden Produktes nichts ändert. Ein Teil des letzteren kann dazu dienen, um die relative Menge dieser drei Isomeren zu bestimmen.

Man nimmt ungefähr 2 g davon, schliefst sie mit 20 g Brom und 20 ccm Wasser in eine Röhre ein und erhitzt fünf Stunden lang auf 160—170°, wobei diese Körper absolut ohne Verlust in *Tetrabromphtalsäure* übergehen. Die o-Phtalsäure erfüllt die Röhre mit kleinen Blättchen, die p-Säure mit Nadeln, und die m-Säure bleibt in dem sauren, bromhaltigen Wasser vollständig gelöst. Es ist nötig, die Röhren in horizontaler Lage zu erhitzen; die Temperatur wurde durch siedendes Pseudocumol genau auf 167° erhalten. Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6Br_4(CH_3)_2 + 6Br_2 + 4H_2O = C_6Br_4(CO_2H)_2 + 12HBr.$$

Die Genauigkeit der Resultate wurde durch Bestimmung der gebildeten Bromwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Volhard kontrolliert.

Eine Zersetzung der Säure durch vollständige Oxydation würde sich durch die Gegenwart von Kohlensäure in den Röhren bemerklich machen. Die Vff. haben konstatiert, daſs, wenn diese sich wirklich bildet, ihre Menge nicht mehr als 0,5 ccm betragen kann.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate mehrerer Oxydationen der drei Xylole; man wog jedesmal 2,11 g, d. h. $1/2$ p. c. des Molekulargewichts 422 der Verbindung $C_8H_6Br_4$ ab. Die erste Kolumne enthält die Menge der Substanz, welche unangegriffen blieb, die zweite die gefundene Säure, welche sehr gut mit der theoretischen Menge (2,41 g) übereinstimmt, die dritte giebt die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure in Molekülen an.

	g	g	Mol.
Tetrabromorthoxylol . . .	0,005	2,39	12,16
	0,004	2,42	11,95
Tetrabrommetaxylol . . .	0,004	2,42	12,01
	0,000	2,39	11,88
Tetrabromparaxylol. . . .	0,020	—	12,94
	0,000	2,41	11,76.

Von den Oxydationsmethoden, welche versucht wurden, wirkt nur die obige ganz gleichmäſsig auf alle drei Xylole.

Blümlein (Ber. Chem. Ges. **17.** 2492) hat das o-Xylol bei Gegenwart von Bromaluminium bromiert; dieser Zusatz ist aber bei dem hier angegebenen Verfahren unnütz, ja selbst schädlich; er hat ferner das Tetrabromxylol mit einem Gemenge von Salpetersäure und Brom oxydiert, wobei eine Gasentwicklung stattfand, also Substanzverlust eintritt; hierbei ist auch die Möglichkeit der Kontrolle durch Bestimmung der gebildeten Bromwasserstoffsäure nicht möglich.

Die Tetrabromphtalsäuren sind sehr beständige, leicht krystallisierbare Körper, welche sich durch charakteristische Fällungen trennen lassen; hierüber werden die Vff. in einer besonderen Mitteilung näheres berichten; sie erwähnen nur, daſs die Tetrabromorthophtalsäure eine sehr geringe Löslichkeit besitzt (400 Tle. Wasser bei 15°); ihre leichte Fällung und Umwandlung in Anhydrid oder Imid dient zur Unterscheidung. Die p-Säure giebt mit Silbersalzen einen Niederschlag, die m-Säure dagegen nicht. Letztere ist viel löslicher in Wasser, als die beiden anderen und wird bei mehreren Reaktionen sehr viel leichter zerstört. (C. r. **101.** 1218—23. [14.*] Dez. 1885.

W. Smith, J. F. H. Coutts und **H. E. Brothers**, *Über die Phenole des Gebläseofenteers in den Gartsherrieeisenwerken.* (Chem. N. **52.** 247—248. 13. [5.] Nov. 1885. London. Chem. Soc.)

H. J. Madan, *Über das Brechungsvermögen des m-Styrols.* (Chem. N. **52.** 248—49. 13. [5.] Nov. 1885. London. Chem. Soc.)

J. Herzig, *Über das Rhamnin und Rhamnetin.* Vor einigen Jahren haben Liebermann und Hörmann (Ber. Chem. Ges. **11.** 1618) Rhamnin und Rhamnetin untersucht und für das letztere auf Grund vieler Derivate die Formel $C_{12}H_8O_5$ gefunden. Durch die von ihnen ermittelten Thatsachen und die vom Vf. beobachteten Eigenschaften des Quercetins ist letzterer zur Vermutung geleitet worden, daſs im Rhamnetin ein Anhydrid des Quercetins ($C_{24}H_{18}O_{11}$) vorliege. Daſs die Formel des Rhamnetins verdoppelt werden muſs, steht auſser Zweifel, wenn man berücksichtigt, daſs schon viele Forscher aus demselben durch Zersetzung Phloroglucin und Protocatechusäure dargestellt haben. Das Acetylprodukt soll nach Liebermann und Hörmann auf C_{12} zwei Acetyle enthalten, weil die Propionyl- und Benzoylverbindung so zusammengesetzt sind. Auf die doppelte Formel würden daher die letzteren zwei Verbindungen vier Propionyl-, resp. Benzoylgruppen enthalten. Dabei muſs aber noch berücksichtigt werden, daſs die genannten Forscher die beiden letzten Substanzen als gelbe Körper beschrieben, während nach ihren Angaben das Acetylderivat weiſs ist. Demgemäſs müſste das Acetylrhamnetin auf die doppelte Formel nach Analogie mit den beim Quercetin beobachteten Thatsachen sechs Acetylgruppen enthalten, also um zwei Acetylgruppen weniger, als das Acetylquercetin. Gleicherweise besäſse das Methylrhamnetin nach den Angaben von Liebermann und Hörmann auf C_{24} vier Methylgruppen, während Methylquercetin auf $C_{24}H_{16}O_{11}$ deren sechs enthält, was ebenfalls auf eine Anhydridbindung hinweisen würde. Dieses Methylrhamnetin soll aber nach Liebermann und Hörmann den Schmelzpunkt 156—157° besitzen, und da das vom Vf. dargestellte Methylquercetin bei derselben Temperatur schmilzt, so hat er weiterhin vermutet, daſs die beiden Präparate identisch sind, oder mit anderen Worten, daſs die Anhydridbindung bei dieser Darstellung gelöst wird.

Die Prüfung dieser Voraussetzungen durch das Experiment ergab ihre Richtigkeit. Was vorerst die Acetylverbindung betrifft, wurde dieselbe zweimal aus Rhamnetin dargestellt, getrennt gereinigt, wobei sie alle Eigenschaften des Präparates von LIEBERMANN und HÖRMANN zeigte. Die Acetylbestimmungen, nach der neuen Methode von LIEBERMANN mit Schwefelsäure ausgeführt, gaben Zahlen, welche genau mit den theoretisch geforderten stimmten, $C_{24}H_8O_{10}(C_2H_3O)_6$.

Außerdem konnte Vf. auch beim Methylderivat den Schmelzpunkt der von LIEBERMANN und HÖRMANN dargestellten Verbindung konstatieren. Ja, er hat gefunden, daſs dasselbe auch ein weiſses Methylacetylderivat liefert, und daſs dieses bei fast derselben Temperatur schmilzt, wie das Methylacetylquercetin. Trotzdem sind dieselben der Zusammensetzung nach nicht identisch, und auch die Form und die Farbennuance der Krystalle des Methylrhamnetins sind andere.

Dasselbe gilt von dem vom Vf. dargestellten Äthyl- und Äthylacetylrhamnetin, obwohl auch hier letzteres fast denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das entsprechende Quercetinderivat. Aber die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen spricht auch gegen die Auffassung des Rhamnetins als eines Anhydrids des Quercetins.

Mit alkoholischem Kali im Rohr konnte auch beim Äthylrhamnetin die Bildung von Diäthylprotocatechusäure und die eines Phloroglucinabkömmlings nachgewiesen werden. (Monh. f. Chem. **6**. 889—90. Nov. 1885.)

Kleine Mitteilungen.

Die Erschöpfbarkeit der Steinkohlen in England, von SYDNEY LUPTON. Es wird allgemein zugegeben, daſs der Vorrat von Kohle, der unter Groſsbritannien in solcher Tiefe liegt, daſs er gehoben werden kann, ein begrenzter ist, ferner, daſs jährlich immer gröſsere Quantitäten Kohle gebraucht werden, und daſs endlich selbst bei einer nur teilweisen Erschöpfung der Kohlenfelder die damit notwendigerweise verbundene Erhöhung der Preise für Kohlen fast alle technischen Unternehmungen ernstlich schädigen und Englands Übergewicht im Handel und Wandel auf das Entschiedenste bedrohen müssen. Aber wenn wir von diesen allgemeinen und unbestrittenen Sätzen weiter gehen und fragen, w i e l a n g e der Vorrat der englischen Kohlen noch währen wird, stoſsen wir auf bedeutende Meinungsverschiedenheiten. Schon vor etwa einem Jahrhundert wurde diese Frage erörtert von JOHN WILLIAMS, und obgleich ihm nur unzureichende Daten zur Verfügung standen, so daſs er zu einem Abschluſs der Frage nicht gelangte, hat er doch wenigstens auf die auſserordentliche Wichtigkeit der Frage aufmerksam gemacht.

Im Jahre 1861 hat dann HULL, indem er die Ausdehnung aller englischen Kohlenfelder und die Mächtigkeit der bauwürdigen Flötze in Rechnung zog, gefunden, daſs der gesamte verfügbare Kohlenvorrat im Untergrunde Englands 79 843 Millionen englischer Tonnen beträgt. Weiter schätzte er, daſs die Ausbeute an Kohle, welche damals jährlich 86 Millionen Tonnen war, kaum höher als auf 100 Millionen Tonnen steigen würde, und daſs deswegen der Vorrat immer noch für acht Jahrhunderte reichen könnte. Vier Jahre später nahm Professor STANLEY JEVONS in einem wertvollen Buche, betitelt „The coal question" („Die Kohlenfrage") zwar die wichtigeren der Daten HULL's als richtig an, zeigte aber, daſs dieselben wesentlich anders interpretiert werden müſsten, und daſs anstatt der acht Jahrhunderte, von welchen HULL spricht, schon etwa ein Jahrhundert genügen würde, die englischen Kohlen bis zu der Tiefe von 1200 m zu erschöpfen. Er zeigt weiter, daſs die absolute Erschöpfung der Kohlenfelder bis zum letzten höchst unwahrscheinlich ist, weshalb schon vor dem 20. Jahrhundert die Entnahme der Kohlen so vorgeschritten sein würde, daſs sie sich in einem zu hohen Preise derselben ausdrücken müsse, der England unfähig machen würde, mit anderen Nationen zu konkurrieren, welche dann noch unter ähnlich günstigen Bedingungen Kohle gewinnen würden, als jetzt in England herrschen. Diese Daten und Resultate wurden revidiert und für richtig befunden unter Beigabe der neueren statistischen Notizen durch Professor MARSHALL in seinem 1878 erschienenen Werke „Coal, its history and uses" („Die Kohlen, ihre Geschichte und ihre Benutzung").

Professor STANLEY JEVONS' Beweise waren so schlagend und seine Resultate so beunruhigend, daſs in England eine königliche Kommission unter dem Vorsitze des Herzogs von ARGYLL 1866 niedergesetzt wurde, um die wahrscheinliche Menge des unterirdischen Kohlenvorrats abzuschätzen. Im Jahre 1871 erstattete die Kommission ihren Bericht. Sie hatte gefunden, daſs die schon in Angriff genommenen Kohlenflötze noch 90 207 Millionen englische Tonnen Kohle

enthalten, und daß ferner heute noch unverritzte Kohlenlager bei Doncaster, Birmingham und an einigen anderen Orten wahrscheinlich gegen 56 273 Millionen Tonnen enthielten, so daß im ganzen noch ungefähr 146 480 Millionen englischer Tonnen Kohlen gewinnbar wären. Seit der Zeit sind 1780 Millionen englischer Tonnen an das Tageslicht gefördert worden, so daß 1884 noch etwa 144 700 Millionen englischer Tonnen verfügbar blieben. Spätere Betrachtungen werden zeigen, daß diese Schätzung wahrscheinlich zu hoch ist.

Die Resultate, welche die Kommission erhielt, waren gegründet auf die Einbeziehung aller Flötze von einer Mächtigkeit von 0,3 m und darüber und nicht tiefer gelegen als höchstens 1200 m unter der Oberfläche. Gleichzeitig ergab sich als wahrscheinlich, daß in bedeutenderen Tiefen überhaupt nur noch wenig Kohle gefunden werden dürfte. Der Grund, alle Flötze nicht zu rechnen, welche weniger mächtig, als 0,3 m sind, ist der, daß bei gegenwärtigen Kohlenpreisen es unrentabel sein würde, sie abzubauen, weshalb sie mit Ausnahme weniger Fälle unberührt bleiben, aber auch wertlos für die Zukunft bei höheren Kohlenpreisen werden, weil sie bei Bearbeitung der schon jetzt dem Abbau unterworfenen Flötze gewöhnlich in ihrem Zusammenhang zerstört werden.

Obgleich wir, streng genommen, keine Tiefengrenze angeben können, unter welcher bergmännische Arbeiten überhaupt unmöglich sind, so erhöhen sich doch mit wachsender Tiefe die Anlagekosten so bedeutend, daß der Preis der Kohlen sehr steigen müßte, schon ehe die Schächte bis zu der von der Kommission angenommenen Grenze von 1200 m abgeteuft werden könnten. Dieses Anwachsen der Kosten hat verschiedene Ursachen. Schon das bloße Abteufen der Schächte belastet das Unternehmen ganz außerordentlich. So kosteten drei Schächte bei Murton in der englischen Grafschaft Northumberland sechs Millionen Mark, was für die nächsten 50 Jahre an Zinsen und Abschreibungen, zu nur 4 p. c. gerechnet, eine jährliche Ausgabe von 279 300 Mark ergiebt. Stärkere Wetterlösungs- (Ventilations-) und Wasserhebungsmaschinen müssen angewandt werden; aus den großen Kosten für das Abteufen der Schächte resultiert ferner der Zwang, größere Strecken (unterirdische Horizontalgänge) von dem einen Schacht aus abbauen zu müssen, und dieses hat wiederum Extraausgaben für das Abbauen selbst, für die Ventilation und die Zimmerung im Gefolge. Ferner erfordert unter solchen Verhältnissen jeder arbeitende Kohlenhäuer einen größeren Aufwand für seine persönliche Sicherheit und für die Wegführung der Produkte seiner Arbeit aus der Tiefe. Ein Kohlenarbeiter, der an einem Kohlenausstrich an der Oberfläche der Erde arbeitet, braucht nur einen Hilfsarbeiter, um die Kohle wegzuführen, während in einer tiefen Grube jeder Häuer etwa drei Hilfsarbeiter voraussetzt zur Förderung der Kohle, zur Unterhaltung des Wasserpumpwerkes und der Ventilation.

Die hohe Temperatur des Gesteins in großen Tiefen ist ebenfalls ein wichtiger Faktor für Erhöhung der Kosten bei Tiefbauen. Man hat gefunden, daß in England etwa 15 m unter der Erdoberfläche eine konstante Temperatur von 10° C. herrscht; aber diese Temperatur wächst um 1° C. für je 35 m weiteres Eindringen nach dem Erdmittelpunkt, so daß bei der oben angenommenen Maximaltiefe von 1200 m etwa 44° C. herrschen würden. Obgleich nun diese Temperatur nicht so hoch ist, daß sie überhaupt das Arbeiten verhindern würde, und auch durch eine gute Ventilation heruntergedrückt werden kann, so ist sie eben doch ein wichtiger Faktor für die Erhöhung der Kosten wegen der geringeren Leistungsfähigkeit und des höheren Taglohnes der Arbeiter, sowie wegen der Steigerung des notwendigerweise zuzuführenden Luftquantums, welches beispielsweise schon jetzt zu Hetton in der englischen Grafschaft Durham 12 600 cbm pro Minute beträgt.

Diese Schwierigkeiten erklären, warum man zögert, tiefere Schächte abzuteufen, erklären den hohen Gewinnungspreis der Kohlen aus solchen Tiefen, erklären die Thatsache, daß man noch nirgends die angenommene Grenze von 1200 m Tiefe auch nur entfernt erreicht hat. Im Jahre 1846 war ein Schacht zu Monkwear-Mouth (Grafschaft Durham) bis zu 525 m Tiefe abgeteuft, 1858 der Astley-Schacht zu Dukinfield (Grafschaft Chester) bis zu 630 m, 1869 der Rosebridge-Schacht zu Wigan (Grafschaft Lancaster) bis zu 787 m, 1881 der Ashton moß-Schacht bei Manchester bis 820 m. Der Lambert-Schacht in Belgien soll 1064 m erreichen; es müssen aber dort außerordentliche Verhältnisse vorhanden sein, und sicher ist, daß ein pekuniärer Erfolg eines solchen Schachtes in England viel höhere Kohlenpreise voraussetzen würde, als sie in Wirklichkeit jetzt bestehen.

Die früheren Schätzungen der jährlichen Ausbeute an Kohlen sind so unzuverlässig, daß es nutzlos erscheint, weiter zurückzugehen als bis zum Jahre 1854, in welchem Jahre ROBERT HUNT's „Mineral statistics“ zum ersten Male erschienen, und selbst in dieser Zusammenstellung sind die Schätzungen für die ersten drei Jahre bis zu 3 p. c. zu niedrig, weil es schwer war, richtige Auskunft von den Grubenbesitzern zu erlangen, welche fürchteten, die Zahlen möchten zu staatlich-finanziellen Zwecken gebraucht werden. Später sammelte MEADE in seinem Werke „Coal and Iron Industries of the united Kingdom“ („Kohlen- und Eisenindustrie Großbritanniens“) die statistischen Notizen, und aus dieser Arbeit sind die entsprechenden Spalten der folgenden Tabellen zumeist entnommen.

Da die Menge der verbrauchten Kohle sehr grofs ist, und da eine absolute Genauigkeit in den Zahlen der Natur der Sache nach doch nicht erwartet werden kann, so sei als Einheit für die Rechnungen eine Million englischer Tonnen angenommen. Diese Einheit kann auf folgende Weise vorstellig gemacht werden: Steinkohle hat ein mittleres spezifisches Gewicht von 1,5. Es wiegt demnach ein ccm Kohle 1,5 g, ein cdm 1,5 kg, ein cbm 1500 kg, oder eine Tonne zu 1000 kg nimmt rund 0,7 cbm ein. Eine Million Tonnen, die bei den vorliegenden Betrachtungen gewählte Einheit, würde demnach einen Kohlenwürfel von 88 m Seitenlänge bilden. Oder diese Einheit wird dargestellt durch ein über 2 qkm sich erstreckendes Kohlenflötz in der von der Kommission als untere Grenze der Bauwürdigkeit angenommenen Mächtigkeit von 0,3 m.

Spalte 1 der folgenden Tabelle giebt die jährliche Ausbeute an Kohle seit 1854 und die Summe der Ausbeute während der 30 Jahre von 1854—1883.

Produktion und Export englischer Kohlen.

In Millionen englischer Tonnen (zu 1016 kg).

Jahr	Wirkliche Produktion	Berechnete Produktion nach Modus I.	II.	III.	Export
1854	64,7	64,7	62,9	65,5	3,4
1855	64,5	67,7	65,0	67,6	5,1
1856	66,6	70,7	67,3	69,8	5,9
1857	65,4	73,7	69,7	72,1	6,8
1858	65,0	76,7	72,1	74,4	6,6
1859	72,0	79,7	74,6	76,9	7,1
1860	84,0	82,7	77,3	79,4	7,4
1861	86,0	85,7	80,0	81,9	7,9
1862	81,6	88,7	82,8	84,6	8,4
1863	86,3	91,7	85,7	87,4	8,3
1864	92,8	94,7	88,7	90,2	8,9
1865	98,2	97,7	91,8	93,1	9,3
1866	101,6	100,7	95,0	96,1	10,1
1867	104,5	103,7	98,3	99,3	10,6
1868	103,1	106,7	101,7	102,5	11,0
1869	107,4	109,7	105,3	105,8	10,7
1870	110,4	112,7	109,0	109,3	11,7
1871	117,4	115,7	112,8	112,8	12,7
1872	123,5	118,7	116,8	116,5	13,2
1873	127,0	111,7	120,8	120,3	12,6
1874	125,1	124,7	125,1	124,2	13,9
1875	131,9	127,7	129,4	128,2	14,5
1876	133,3	130,7	134,0	132,4	16,3
1877	134,6	133,7	138,6	136,7	15,4
1878	132,6	136,7	143,5	141,1	15,5
1879	134,0	139,7	148,5	145,7	16,4
1880	147,0	142,7	153,7	150,4	18,7
1881	154,2	145,7	159,1	155,3	19,6
1882	156,6	148,7	164,7	160,4	20,9
1883	163,8	151,7	170,4	165,6	22,8
Summen:	3245,1	3246,0	3245,1	3251,0	351,7

Ein paar Vergleichungen mögen dazu dienen, diese enormen Zahlen dem Verständnis näher zu bringen. So berechnete Henry Bessemer, dafs die Ausbeute des Jahres 1881 (154 Millionen englische Tonnen) genügen würde, 53 Stück der grofsen Pyramide Aegyptens zu rekonstruieren oder dafs sie der Masse der grofsen chinesischen Mauer und noch $^1/_4$ ihrer Länge darüber entsprechen würde. Die Ausbeute des Jahres 1883 (163,8 Millionen englischer Tonnen) würde eine Säule bilden im Querschnitt eines Quadratkilometers, über 100 m hoch; man könnte mit ihr eine Mauer von London bis nach Edinburgh, 650 km lang, 14 m hoch und dick, erbauen, oder eine andere rund um die Erde und 1,8 m hoch und dick, oder, da der Kanal zwischen England und Frankreich 33,5 km breit und 180 m tief ist, so könnte man mit der betreffenden Kohlenmenge einen 20 m breiten Damm durch denselben erbauen. Die Totalausbeute während der 30 Jahre giebt eine Säule von 2,8 m Durchmesser, welche von der Erde bis zum Monde reichen würde.

Die Zahlen der jährlichen Ausbeuten zeigen bedeutende Differenzen, wie das leicht erklärlich ist aus einer Mehrzahl zufälliger Umstände, als neue Erfindungen, Schwankungen der mittleren Temperatur, Schwankungen in den Handelskonstellationen u. s. w. Eines aber ist allen Zahlen gemeinsam: die außerordentliche Steigerung der jährlichen Produktion; die Ausbeute von 1875 ist doppelt so groß als diejenige von 1854, und diejenige von 1883 doppelt so groß als die Ausbeute im Jahre 1862.

Wenn wir annehmen, die Zunahme der jährlichen Produktion wäre konstant, so müßten wir die wirklich registrierten Zahlen mit genügender Genauigkeit einer arithmetischen Reihe unterordnen können, deren erstes Glied 64,7, und deren letztes 161,7 ist: dann würde der Zuwachs der jährlichen Produktion drei Millionen englischer Tonnen sein und der Gesamtbetrag 3246 Millionen englischer Tonnen (Spalte 2). Weiter ist gezeigt worden, daß die im Jahre 1884 noch verfügbare Kohlenmenge 144 700 Millionen Tonnen ist, und wenn wir annehmen, daß die Ausbeute 1884 mindestens so groß ist, als 1883 (163,8 Millionen englische Tonnen), und wenn wir ferner annehmen, daß die Steigerung in der Ausbeute der Kohle jährlich drei Millionen Tonnen beträgt, so würde der Vorrat an unterirdischer Kohle noch 261 Jahre reichen, d. h. wird erschöpft sein gegen das Jahr 2145.

Aber diese Rechnungsweise kann angegriffen werden, und die Zahlen, welche Prof. Stanley Jevons angiebt, möchten eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen.

Es ist nämlich unwahrscheinlich, daß die jährliche Differenz immer dieselbe bleibt, und in der That, wenn man die berechneten Zahlen der Spalte 2 mit den wirklichen Ausbeuten vergleicht, so bleiben die letzteren hinter den ersteren im Anfange zurück und übertreffen sie in den letzteren Gliedern der Reihe, woraus hervorgeht, daß die jährliche Differenz keine konstante ist, sondern vielmehr selbst wächst. Würden wir mit Zugrundelegung der Differenz von drei Millionen Tonnen pro Jahr rückwärts rechnen, so würde 21 Jahre vor 1854, also 1833, überhaupt keine Ausbeute stattgefunden haben, und noch weiter rückwärts eine negative. Das ist ein widersinniges Resultat, und wir müssen uns nach anderer Fassung der Reihe umsehen.

Ein Beispiel aus der Bevölkerungsstatistik mag dies erläutern. Theorie und Praxis zeigen, daß dieselben Ursachen immer dieselbe Wirkung haben, es sei denn, daß neue Umstände dazwischen treten, welche die verursachten Wirkungen modifizieren. So wurde die Bevölkerungszahl von England, die 1801 etwa 9 Millionen war, 1851: 18 Millionen, oder verdoppelte sich in 50 Jahren; hieraus können wir schließen, daß für die nächsten 50 Jahre, wenn keine neuen Ursachen dazwischen treten, wieder eine Verdoppelung zu erwarten ist, d. h. daß die Bevölkerungszahl des Jahres 1901 auf 36 Millionen gestiegen ist. Dieses Verhältnis wird gewöhnlich so ausgedrückt, daß die betreffenden Zahlen einfacher Multiplikation in einfacher Zeitperiode unterliegen, oder daß sie dem Gesetz von Zinseszins gehorchen oder eine geometrische Reihe bilden. Als ein Beispiel dieses Gesetzes betrachten wir etwas näher die Bevölkerungsbewegung von England und Wales. Die Zunahme für jede zehn Jahre seit 1801 ist natürlich immer wachsend, d. h. die Zahlen müssen durch eine geometrische Reihe, deren Grundzahl 1,147 ist, ausgedrückt werden und nicht durch eine arithmetische Reihe. Die Tabelle zeigt, wie nahe eine nach dieser Voraussetzung durchgeführte Berechnung mit den wirklich beobachteten Zahlen stimmt.

Bevölkerungsstatistik von England und Wales in Millionen:

Jahr	Wirkliche Bevölkerungszahl	Zunahme in 10 Jahren	Berechnete Bevölkerungszahl
1801	8,89	—	8,89
1811	10,16	1,27	10,20
1821	12,00	1,84	11,70
1831	13,90	1,90	13,42
1841	15,91	2,01	15,39
1851	17,93	2,02	17,65
1861	20,07	2,14	20,24
1871	22,71	2,64	23,22
1881	25,97	3,26	36,63
Summa:	147,54	—	147,34

Daß nun auch die Zahlen der Kohlenproduktion einer solchen geometrischen Reihe gehorchen, hat schon Professor Stanley Jevons gezeigt. Nach seinen Berechnungen ist die Grundzahl der Reihe ungefähr 1,035, oder das Verhältnis der Zunahme der Ausbeute ungefähr $3^1/_2$ p. c. jährlich. Er geht ferner in seinen Berechnungen nicht von der Ausbeute eines einzelnen Jahres, sondern von der Gesamtproduktion aus, weil man als wahrscheinlich annehmen darf, daß die Summe aller Ausbeuten korrekter ist, als die einfache Ausbeute für 1854. Die jährlichen Ausbeuten, berechnet nach diesen Gesichtspunkten, sind in der dritten Spalte der Tabelle auf S. 76 gegeben und zeigen eine gute Annäherung an die wirklichen Werte, nur ist die erste Zahl

etwas zu niedrig, und die letzten sechs Zahlen stehen beinahe soviel über dem wahren Resultate, als jene in der arithmetischen Reihe hinter denselben zurückblieben. In der That sind die Ausbeuten der letzten sechs Jahre nicht so rapide gewachsen, wie die vorhergehenden Zahlen uns zu erwarten verleiten könnten, wohl die Folge einer lang andauernden Handelskrisis.

Die beste Übereinstimmung zwischen gerechneten Zahlen und denen der wirklichen Produktion erhält man, wenn man eine Reihe, deren erstes Glied 65,5 und deren Grundzahl 1,0325 ist, annimmt; die Ausbeuten, unter diesen Annahmen berechnet, sind in Spalte 4 gegeben.

Indem man die wahre Ausbeute von 163 Mill. englischer Tonnen im Jahre 1883 und die Grundzahl 1,0325 (d. i. $3^1/_4$ p. c. jährlicher Zuwachs der Produktion) annimmt, kann man die wahrscheinliche Ausbeute für jedes zukünftige Jahr berechnen. So erhält man für das Jahr 1901 282 Mill. englische Tonnen, anstatt 331 Mill., wie Prof. Stanley Jevons nach den der Spalte 2 zu grunde liegenden Annahmen ausgerechnet hat. Ferner giebt eine wohlbekannte Formel die Summe jeder Zahl von Gliedern der Reihe an, d. h. wir können berechnen, in wie vielen Jahren die geförderte Kohlenmasse gleich kommen wird irgend einer angenommenen Zahl, sagen wir den 144 700 Mill. englischer Tonnen, welche die königliche Kommission als den in erreichbarer Tiefe 1884 in England noch vorhandenen Vorrat angegeben hatte. Indem wir die Berechnung machen, finden wir, daſs, wenn das augenblickliche Verhältnis der Zunahme im Verbrauch von Kohle von $3^1/_4$ p. c. jährlich fortdauert, oder mit anderen Worten, wenn unsere Kohlenausbeute fortfährt, sich alle 22 Jahre zu verdoppeln, der unterirdische Vorrat an Kohlen in England erschöpft sein wird in 105 Jahren, beginnend von 1884 — also um das Jahr 1990 herum.

Natürlich darf man nicht annehmen, daſs die Konsumtion der Kohle fortfahren wird, zuzunehmen, bis es zu einer plötzlichen und gänzlichen Erschöpfung der Kohlen kommt, sondern nur, daſs in einem verhältnismäſsig kurzen Zeitraume die englische Kohlenausbeute einen Höhepunkt erreichen muſs, und dann allmählich abnehmen wird, indem die Kohle langsam kärger und teurer wird.

Welchen Einfluſs wird nun diese Erschöpfung der unterirdischen Kohlenschätze auf Englands Handel und Industrie ausüben?

Vier Möglichkeiten sind in dieser Beziehung ausdenkbar: 1. irgend eine neue Kraftquelle könnte gefunden werden, um die Kohle zu ersetzen; 2. ein gröſserer Bruchteil der in der Kohle enthaltenen Kraft könnte nutzbar gemacht werden, so daſs eine Ausbeute, welche nicht gröſser wäre, als die gegenwärtige, einen viel gröſseren Ertrag nützlicher Arbeit liefern könnte; 3. Kohle könnte aus anderen Ländern nach England importiert werden, um den heimischen Mangel zu ersetzen. Endlich 4. Handel und Industrie Englands bleiben in ihrer Entwicklung stehen oder gehen geradezu in einen retrograden Zustand über.

Zur ersten Annahme: es ist an sich unwahrscheinlich, daſs eine vollkommen neue Kraftquelle, die im groſsen Maſsstabe arbeitet, entdeckt werden wird, und daher kann allein an Ströme, Wind, Wasserfälle u. s. w. als Ersatz für Kohle gedacht werden. Nach Sir William Thomson könnte Kraft in Form von Elektrizität mit einem Verlust von nur 20 p. c. durch einen kupfernen Stab von einem Wasserfalle, wie der Niagara, 500 km weit übertragen werden oder zur Füllung transportabler Akkumulatoren dienen. Aber die ausgedehnteste Ausnutzung dieser Surrogate für Kohle als Zukunftsbild zugegeben: für England würde doch ein solcher Ersatz für die Erschöpfung seiner Kohlen in Wirklichkeit kein Ersatz sein: es würde das Monopolartige fehlen, was England in seinen Kohlen und deren intensiver Ausnutzung besitzt; Ströme und Winde sind gleich verteilt über die Erde und jedes Land könnte und würde mit England in Konkurrenz treten.

Ein zweiter Punkt wäre zu untersuchen: in wie weit sparsamere Methode, Kohle zu gewinnen oder zu gebrauchen, die Ausbeute reduzieren könnten. Es ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, daſs, da es finanziell nicht möglich ist, bei dem jetzigen Preise der Kohle Flötze, welche weniger als 0,3 m mächtig sind, abzubauen, und daſs alle solche Kohle vergeudet wird. Sonstige groſse Mengen von Kohle werden bei dem Prozesse des Gewinnens und Förderns verwüstet, aber fast scheint es, als ob eine gröſsere Reduktion dieser Verluste nur bei einer bedeutenden Steigerung im Preise möglich wäre.

Um die Möglichkeit von Ersparnissen in der Benutzung der Kohle zu erörtern, vergegenwärtige man sich, daſs die Benutzungsarten der Kohle zu Zwecken der vorliegenden Untersuchungen gruppiert werden können unter den vier Stichworten: Berg- und Hüttenwesen; Fabrik- und Verkehrswesen zu Lande und zu Wasser; häusliche Verwendung einschlieſslich der Gas- und Wasserversorgung; endlich Export.

Es unterliegt keinem Zweifel, daſs bei den drei erstgenannten Verwendungsarten groſse Ersparnisse möglich sind, aber ebenso unzweifelhaft ist es, daſs sie wenigstens zum Teil nicht gesucht und gefunden werden, es sei denn unter dem Drucke der Not, d. h. erst wenn der hohe Preis der Kohlen die Einführung von Maschinen, welche das Brennmaterial besser ausnutzen, veranlassen wird. Bei der weitaus wichtigsten metallurgischen Verwendung der Kohle, derjenigen zur Darstellung des Eisens, haben sich allerdings solche kohlesparende Umwandlungen im Laufe

der Zeit vollzogen. Im Jahre 1788 waren sieben Tonnen Kohle nötig, um eine Tonne Roheisen darzustellen. Gegen 1800 sank diese Zahl auf fünf Tonnen Kohle herab. Die Einführung der heißen Gebläseluft im Jahre 1829 veranlaßte weiteres Fallen in der notwendigen Quantität der Kohle, von welcher 1840 nur noch $3^1/_2$ Tonnen pro Tonne Eisen notwendig waren; und endlich die Einführung des Regenerators (1857) veranlaßte weitere Ersparnisse, so daß man 1875 imstande war, eine Tonne Eisen mit $2^1/_2$ Tonnen Kohle darzustellen. Aber das enorme Wachsen in der Quantität des dargestellten Eisens macht diese Ersparnis an Kohle sehr wenig ins Gewicht fallend. Wurden doch 1881 18,3 Mill. Tonnen Kohle verbraucht, um 8,3 Mill. Tonnen Roheisen zu erzeugen, und ungefähr eine gleiche Menge Kohle, um $^5/_8$ dieses Roheisens in Stabeisen und Stahl zu verwandeln, so daß alles in allem die Eisenproduktion 34,7 Mill. Tonnen Kohle verbrauchte.

Die Erfahrung scheint ferner zu zeigen, daß, obgleich unsere besten Dampfmaschinen einen Effekt von $^1/_9$ geben und derjenige der Luft- und Gasmaschinen höher ist, es doch rechnerisch vorzuziehen ist, Maschinen von geringerem Effekt, mit Ausnahme ganz besonderer Verhältnisse, zu benutzen: denn noch wird die Ersparung an Kohlen bei den jetzigen Preisen mehr als aufgewogen durch die höheren Kosten der besseren Maschinen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß in der Zukunft elektrische Maschinen von viel größerem Nutzeffekt, als unsere jetzigen Dampfmaschinen gebraucht werden. Weiter erfordert die große Geschwindigkeit im Transport der Menschen und Güter den Verbrauch großer Mengen von Kohle. So verlangt eine Tonne Gewicht auf einer Eisenbahn ohne Steigung bei einer Geschwindigkeit von 46 km per Stunde 7 kg Kohle, während, wenn die Geschwindigkeit erhöht werden soll, auf 80 km 14 kg erforderlich sind. Man kann nachrechnen, wie bedeutend das Plus an Kohlenverbrauch für die 13 500 Lokomotiven Großbritanniens ist, wenn, wie faktisch gefordert wird, dieselben Massen mit größerer Geschwindigkeit bewegt werden sollen. Die Handelsflotte ist ebenfalls schnell umgewandelt worden aus Segelschiffen in Dampfer: in den 14 Jahren 1866—79 verminderte sich die Zahl der Segler um 5600; vermehrte sich die Zahl der Dampfer um 2200 und die Dampfschiffe für den Handel nach fremden Staaten verbrauchten 1881: 5,2; 1882: 5,6 und 1883: 6,4 Mill. Tonnen Kohle.

Die Aufhäufung von Menschen in den Städten erfordert Kohle für die Gasbereitung und für die Darstellung elektrischen Lichtes, oft auch für die Entfernung der Abwässer und für die Wasserversorgung. Wahrscheinlich ist der verschwenderischste Verbrauch der Kohle derjenige in den in England statt der Öfen gebräuchlichen Kaminen, aber gerade hier würde nur eine enorme Steigerung des Preises der Kohlen es mit sich bringen, daß sich der Engländer entschlösse, für seinen verschwenderischen Kamin den in seinen Augen langweiligen, wenn auch ökonomischen Ofen des Kontinents einzutauschen.

Der englische Export von Kohlen und Koks, besonders nach Frankreich, Deutschland, Rußland und Schweden, hat bedeutenden Umfang angenommen und ist gegenwärtig die viertwichtigste Nummer unter dem gesamten Export Englands. In der 5. Spalte der auf Seite 76 abgedruckten Tabelle ist angegeben, daß die 3,4 Mill. Tonnen, welche 1854 ausgeführt wurden, 1883 auf 22,8 Mill. Tonnen angewachsen sind, im Werte von mehr als 160 Mill. Mark. In 30 Jahren hat sich also der Export von Kohle um mehr denn sechsmal vermehrt. Irgend ein Rückschlag in dieser Beziehung würde selbstverständlich das Gleichgewicht in den Handelsbeziehungen mit anderen Ländern ernstlich beeinflussen.

Drittens könnte man an die Möglichkeit denken, nach England, wenn die dortigen Kohlenablagerungen erschöpft sind, Kohlen aus anderen Ländern einzuführen. Eine kurze Betrachtung wird das Unausführbare einer solchen Zufuhr nachweisen. Die nächstgelegenen Kohlenaufhäufungen, welche überhaupt in Betracht kommen könnten, sind die von Canada und den Vereinigten Staaten. Der Vorrat in dem erstgenannten Lande ist bedeutend, aber zum großen Teile schlecht für Export gelegen. In den Vereinigten Staaten wird Kohle in Virginia, Utah und den Weststaaten abgebaut und das Kohlenbecken des Mississippi und seiner Nebenflüsse enthält Kohlenfelder, auf 500 000 qkm geschätzt, welche etwa 38 mal mehr bauwürdige Kohlen enthalten, als Großbritannien. Nach Hull könnten die Felder ebenso leicht eine Ausbeute von 2700 Mill. Tonnen liefern, als die unserigen eine solche von 90 Millionen.

Ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, einen Exporthandel in einen viel größeren Importhandel umzuwandeln, und ebenfalls abgesehen von dem Faktum, daß jetzt schon die Konkurrenz mit der Regsamkeit und Ausdauer der amerikanischen Produzenten die ganze Geschicklichkeit und Energie der Engländer verlangt, endlich abgesehen von dem allgemeinen Gesetze, daß die Rohproduktion nach der Quelle der Kraft, d. h. nach dem Orte des größten Vorrats an Brennmaterial wandert, würden schon die physikalischen Schwierigkeiten eines solchen Imports ganz unüberwindliche sein. Nehmen wir als Beispiel einen Dampfer, wie den „Faraday“, welcher 6000 Tonnen zu transportieren imstande ist, und nehmen wir ferner an, er könne 13 mal jährlich die Reise zwischen Amerika und Europa zurücklegen, so würden doch nur jährlich 78 000 Tonnen Kohle eingeführt, und es wäre eine Flotte von 2100 solcher Schiffe notwendig, um Englands gegenwärtiges Bedürfnis an Kohle zu decken. Und wenn die Kohle an Bord des

Schiffes in amerikanischen Häfen zu 10 M. die Tonne geliefert werden könnte, so wären seitens Englands jährlich 1758 Mill. Mark an Amerika zu bezahlen, ein Betrag, der nicht weit hinter dem heutigen gesamten Staatseinkommen Englands zurückbleibt. Die weiteren Kosten des Wassertransportes über den atlantischen Ozean und des Landtransportes in die englischen Fabrikstädte müſsten dann den Preis der Kohlen gegen den heutigen mehr denn einmal vervielfachen.

So bliebe denn nur die letzte der vier oben erwähnten Möglichkeiten übrig: noch ehe viele Jahre verronnen sind, müssen die Engländer erwarten, daſs die immer gröſsere Seltenheit der Kohle eine bedeutende Preissteigerung verursacht, und diese wird vom verhängnisvollsten Einflusse sein, zunächst auf alle Zweige des Handels und der Industrie, welche von der Kohle abhängen, und indirekt auf alle übrigen Seiten des menschlichen Lebens. Nur ein Bezug sei hier erwähnt: die Wechselwirkung zwischen Export von Kohle und Import von Lebensmitteln. Die Bevölkerungsdichtigkeit Englands pro Quadratkilometer war 1066: 23; 1528: 47; 1780: 88; 1831: 150; 1881: 277, höher als in irgend einem zivilisierten Lande, mit Ausnahme Belgiens. In den Fabrikdistrikten ist sie viel bedeutender gestiegen, als in den landbautreibenden, und dieser Umstand hat notwendigerweise einen groſsen Wechsel in der Versorgung mit Nahrungsmitteln im Gefolge gehabt. Vor 1780 wurden nur Luxusnahrungsmittel importiert, die Nahrungsmittel des kleinen Mannes, Korn, Fleisch, Käse u. s. w. dagegen im Lande selbst produziert; jetzt im Gegenteil importiert England mehr als ein Drittel des Fleisches, die Hälfte des Käses und beinahe zwei Drittel des Weizens. Dem Luxusbedürfnis und diesem bedeutenden Import von Nahrungsmitteln entsprechend betragen die jährlichen Kosten der Ernährung 269 Mark pro Kopf, mehr als in irgend einem Lande. Wenn durch das Spärlichwerden der Kohlen in England das Übergewicht in der billigen Herstellung einheimischer Fabrikate ein Ding der Vergangenheit geworden sein wird, dann wird auch die Möglichkeit, die tägliche Nahrung zu bezahlen, aufhören, und dieser Druck, zusammen mit dem Steigen der Auswanderung, eine Vermehrung der Zahl der Sterbefälle, einer Abnahme der Geburten, wird das heutige England wieder rückwärts verwandeln in ein England von 1780 — ein Land mit dünner Bevölkerung, mit wenig Fabriken, sich ernährend durch die Produkte der eigenen Felder und zurückblickend auf die heutige Blüte Englands, wie die Spanier zehren an der Erinnerung an das Spanien Philipps II., des Herrschers von Spanien, Portugal, den Niederlanden, von Mailand, von Malabar, Coromandel und Malacca — des Philipps, dessen Vater Cortez zur Eroberung von Mexiko, Pizarro nach Peru ausgesandt hatte, und der selbst durch die Eroberung von Portugal die wertvolle Provinz Brasilien erwarb. Und wenn wir uns ein solches Bild ausmalen, darf es dann noch für unmöglich gehalten werden, daſs das England, welches heute über 21,5 Mill. Quadratkilometer mit 283 Mill. Einwohnern herrscht, wieder zurücksinkt zu seinen früheren Grenzen von 305 000 qkm mit 8 Mill. Einwohnern? (Aus The Nature durch: Gemeinnützige Wochenschrift. **35.** 367—74 und 383—87.)

Inhalt: Andreasch, R., Sulfhydantoïne 71. — Brierley, J. D., Neue Vanadinverbindungen 70. — Cleve, P. T., Didymverbindungen 69. — Dubois, Ch. und L. Padé, Unters. der Fette 70. — Friedel, C. und J. M. Crafts, Analyse von Kohlenwasserstoffgemengen der aromatischen Reihe 71. — Groshans, J. A., Neue Analogien zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt 66; Eine Art, die Siedepunkte zu berechnen 65. — Herzig, J., Rhamnin und Rhamnetin 73. — Joly, A., Hydrate der Arensäure 66; Darstellung der Unterphosphorsäure 68. — L'Hôte, L., Darst. von Vanadylchlorid 70. — Lüdeking, Ch., Spez. Wärmen, spez. Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren 66. — Lupton, S., Erschöpfbarkeit der Steinkohlen in England 74. — Madan, H. J., Brechungsvermögen des m-Styrols 73. — Müller, A., Verbrennungswärme der Amine 66. — O'Sullivan, C., Raffinose in der Gerste 71. — Oudemans, A. C. jun., Chem. Charakter und Drehungsvermögen aktiver Substanzen 65; Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsindex des Äthyläthers 70. — Pickering, Sp. U., Molekulargewichte 65; Konstitution von wasserhaltigen und Doppelsalzen 69. — Raschig, F., Verhalten einiger organischer Jodstickstoffe 66. — Roozeboom, H. W. B., Dissociation des Hydrats $HBr.2H_2O$. — Smith, W., J. F. H. Coutts und H. E. Brothers, Phenole des Gebläseofenteers 78. — Teed, F. L., Zersetzung des Kaliumchlorats beim Erhitzen 66. — Vaughan, V. C., Tyrotoxicon 70.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M. 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 11 ist soeben erschienen.

Wer ist Käufer für Chlorzink, Zinkvitriol, Kupferoxyd, Kupfervitriol. Offerten sub **H. 25508 an Haasenstein & Vogler in Leipzig.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 6. Chemisches Central-Blatt. 10. Februar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

RECE... UNIV... CAL...

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, *Über Aktivierung von Sauerstoff durch Wasserstoff im Entstehungsmomente.* In einer Arbeit über intermolekulare Atmung sagt W. Pfeffer: „Eine Aktivierung von Sauerstoff nimmt auch Hoppe-Seyler an, nach dessen Theorie naszierender Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spaltet, indem er das eine Atom für sich beschlagnahmt, während das andere Atom energische Oxydationen bewirkt. Nach Traube spaltet aber naszierender Wasserstoff keine aktiven Sauerstoffatome ab, und demgemäfs fehlt dieser Theorie die chemische Basis." Diese Ansicht Traube's hat der Vf. bereits früher als irrtümlich zurückgewiesen und thut es an diesem Ort abermals. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 35–39.)

W. Spring und **L. Roland**, *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft.* Gegenüber den älteren Angaben, welche eine zwischen zwei und sechs Zehntausendstel Volumteilen der Luft schwankende Menge von Kohlensäure in der atmosphärischen Luft behaupteten, hatten bekanntlich die neueren, mit vollkommeneren Methoden ausgeführten Analysen eine gröfsere Gleichmäfsigkeit und einen geringeren Gehalt an atmosphärischer Kohlensäure ergeben. Im Mittel zahlreicher Messungen hat man nur 2,942 Zehntausendstel Volumteile gefunden, und die Schwankungen betrugen nur etwa 0,03 Tausendstel. Für diese sehr merkwürdige Konstanz des Kohlensäuregehaltes war auch von Schulze im Jahre 1871 und von Schloesing eine Erklärung gegeben, welche darauf basierte, dafs die Spannung der atmosphärischen Kohlensäure gleichmäfsig erhalten werde durch die Dissociation des doppeltkohlensauren Kalkes, der im Meerwasser gelöst ist: wenn die Kohlensäurespannung in der Luft vermindert wird, zerfällt kohlensaurer Kalk, und es geht soviel Kohlensäure in die Luft, bis die normale Spannung hergestellt ist; umgekehrt bei vermehrter Kohlensäure, dann wird sie von den Niederschlägen gelöst, dringt zu dem kohlensauren Kalk, den das kohlensäurehaltige Wasser auflöst und ins Meer führt.

Schien somit die Frage über den Kohlensäuregehalt der Luft befriedigend gelöst, so war doch auffallend, dafs Forscher wie Dumas, Boussingault und andere, welche bedeutende Schwankungen des Kohlensäuregehaltes gefunden hatten, sich so gründlich sollten getäuscht haben. Es schien daher angezeigt, eine neue Untersuchungsreihe über den Kohlensäuregehalt der Luft zu unternehmen, und zwar an einem Orte, wo lokale Einflüsse sich deutlich bemerkbar machen, und daher ihre Einwirkung auf den Kohlensäuregehalt der Luft genau ermittelt werden konnte. In dieser Absicht haben die Vff. ein ganzes Jahr hindurch möglichst tägliche Messungen der Kohlensäure der Luft in Lüttich ausgeführt, das einerseits in der Nähe eines sehr lebhaften Industriezentrums liegt, während die andere Seite der Umgebung fast ausschliefslich ackerbautreibend ist; im ganzen sind 266 Analysen ausgeführt, welche gleichzeitig mit dem herrschenden Witterungscharakter aufgezeichnet worden sind.

Vor der Mitteilung ihrer eigenen Resultate geben die Vff. einen historischen Überblick über die bisherigen Bearbeitungen dieser Frage, auf den hier nur hingewiesen werden kann. In demselben sind folgende Punkte erörtert: ob der Kohlensäuregehalt an verschiedenen Punkten der Erde gleich sei, ob er sich mit der Höhe ändert; ob er auf

dem Meere und den Kontinenten gleich ist, ob er mit den Jahreszeiten, mit Tag und Nacht, mit der Temperatur, mit dem Regen, Schnee und Nebel variiert. Nachdem über jeden der erwähnten Punkte die verschiedenen teils übereinstimmenden, teils aber auch sich widersprechenden Angaben der früheren Forscher mitgeteilt sind, werden die Resultate erörtert, welche die eigenen Beobachtungen in Lüttich ergeben haben.

Das Mittel aus den 266 im Laufe eines Jahres ausgeführten Analysen war, daſs 10 000 Teile Luft dem Gewichte nach 5,1258 und dem Volum nach 3,3526 Teile Kohlensäure enthalten. Die Luft in Lüttich enthält somit mehr Kohlensäure, als selbst die Luft in Paris, welche ein Mittel von 4,83 Gewichts- und 3,168 Volumteilen Kohlensäure ergeben hatte. Die Differenz beider Werte ist viel gröſser als die möglichen Beobachtungsfehler betragen, und ist somit eine reelle. Der Grund für den gröſseren Kohlensäuregehalt der Luft in Lüttich ist ein zweifacher: einmal nämlich ist diese Stadt der Sitz einer intensiven Produktion von Kohlensäure infolge des ungeheuren Verbrauches von Brennmaterial in den zahlreichen Fabriköfen; die Hohöfen, die Stahlwerke, Gieſsereien und Puddelöfen verbrauchen jährlich Millionen von Kilogrammen Kohle, und wenn auch die Verbrennungsprodukte sich schnell in der Luft zerstreuen, so ist diese Diffusion doch keine augenblickliche, und die Luft in der Stadt wird durch die Umstände stark beeinfluſst.

Die zweite Quelle für einen gröſseren Kohlensäuregehalt der Luft in Lüttich liegt im Boden, welcher bereits von Pettenkofer und später auch von anderen als Sitz einer starken Kohlensäureproduktion nachgewiesen ist. Die Bodenluft ist stark kohlensäurehaltig, und wenn die Menge der Kohlensäure in der Bodenluft in verschiedenen Bodenarten verschieden ist, so zeigt gerade der Boden von Lüttich eine Beschaffenheit, welche ganz besonders Kohlensäureproduktion begünstigt. Der Boden gehört nämlich zur Steinkohlenformation und ist sehr reich an Kohle; mehrere Jahre hindurch hat er stellenweise solch übermäſsige lokale Erwärmungen gezeigt, daſs die Pflanzen an den betreffenden Stellen ganz verdorrten. Eine wissenschaftliche Kommission, die zur Erforschung dieser abnormen Wärmeerscheinungen eingesetzt war, kam zu dem Schluſs, daſs sie herrührten von einer langsamen Verbrennung der von dem Steinkohlenterrain abgesonderten, schlagenden Wettergase; ein Vorgang, der wahrscheinlich, wenn auch unmerklich, beständig stattfindet und der Luft reichlich Kohlensäure zuführt.

Nimmt man als erwiesen an, daſs die Luft über dem Lütticher Becken reicher an Kohlensäure ist, als die anderer Gegenden, so erklärt sich hierdurch nach den Vffn. auch die gröſsere Wärme, welche in so auffallender Weise die Luft von Lüttich im Verhältnis zu derjenigen der Umgebung auszeichnet. Die Ursache dieser gröſseren Luftwärme ist eben der gröſsere Kohlensäuregehalt der Luft, da die Kohlensäure die Wärmestrahlen stark absorbiert, und somit in gleicher Weise wie der Wasserdampf die nächtliche Ausstrahlung der Erde beschränkt. Daſs dieser Unterschied, wie er sich zwischen Paris und Lüttich in dem allgemeinen Mittel herausgestellt, kein unbedeutender ist, zeigt eine auf diesen Mitteln basierte Berechnung der Kohlensäuremenge der ganzen Atmosphäre und der auf einen Quadratmeter Oberfläche entfallenden Säule; während nämlich bei einem Kohlensäuregehalt von 3,00 auf 10 000 Teile Luft die gesamte Kohlensäure auf einem Quadratmeter eine Säule von 24,01 m ausmacht, hat sie bei einem Gehalt von 3,35 Zehntausendsteln eine Höhe von 26,81 m, sie bildet also eine um 2,8 m dickere Schicht, welche sich für die Wärmestrahlung schon bemerklich machen muſs. Die Vff. glauben auch die Kälterückfälle im Mai damit erklären zu dürfen, daſs die im Beginne des Frühlings sich entfaltenden Blätter die Kohlensäure der Atmosphäre mit einem Male stark vermindern, so daſs die nächtliche Ausstrahlung eine stärkere Abkühlung erzeugt. Wenn sie selbst auch in Lüttich während der Kälteperiode im Mai keine geringere Kohlensäuremenge in der Luft gefunden haben, so fordern sie zu hierauf zielenden Beobachtungen an günstiger, besonders mehr kontinental gelegenen Stationen auf, da nur solche über die hier aufgestellte Hypothese entscheiden können.

Vergleicht man die 266 Analysen miteinander, so findet man, daſs sie nur ausnahmsweise zwei Tage hintereinander dieselben Werte ergeben; die Kohlensäuremenge zeigt vielmehr beträchtliche Schwankungen, die im Mittel + 0,7 betragen. Bei der Untersuchung, ob dieselbe zu meteorologischen Faktoren in Beziehung stehen, stellten sich zwei Thatsachen heraus: einmal, daſs der Schneefall stets von einer beträchtlichen Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der Luft begleitet war, das Mittel aus acht Schneetagen betrug 3,761 Zehntausendstel Volumteile; diese Zunahme der Kohlensäure der Luft fehlte oder war geringer, wenn die Erde bereits mit Schnee bedeckt gewesen, was gleichfalls darauf hindeutet, daſs der Boden eine sehr bedeutende Kohlensäurequelle ist. Zweitens waren auch die Nebel stets von einem stärkeren Kohlensäuregehalt der Luft begleitet; im Durchschnitt fand man bei Nebelwetter 3,571 Zehntausendstel Volumteile Kohlensäure in der Luft.

Von weiteren Einflüssen wurde nun zunächst der der Jahreszeiten untersucht, indem die Ergebnisse der einzelnen Monate mit einander verglichen wurden. Hierbei zeigten nur die Sommermonate einen Unterschied gegen die Wintermonate; während der letzteren war der Kohlensäuregehalt der Luft größer. Hierauf wurde der Einfluſs von Tag und Nacht untersucht, und zu diesem Zwecke im Februar 1884 eine Reihe von Luftanalysen während der Nacht angestellt, welche im Durchschnitt 3,350 Zehntausendstel Volumteile ergaben, ein Resultat, das von dem allgemeinen Mittel 3,352 kaum abweicht. Ein Einfluſs der Temperatur trat gleichfalls nicht mit Entschiedenheit hervor; ebensowenig hatte der Regenfall eine ausgesprochene Wirkung. Für die Behauptung Hässelbart's, daſs Gewitterregen mit gesteigertem Kohlensäuregehalt einhergehen, sprachen die Beobachtungen zu Lüttich, wo sieben Gewitterregen im Durchschnitt 3,457 Zehntausendstel Kohlensäure zeigten.

Die Beobachtungen über den Einfluſs der Windrichtungen und Windstärke ergaben, daſs das Minimum der Kohlensäure bei Nordnordwestwind beobachtet worden; sie betrug nur 3,030, kam somit sehr nahe den Zahlen, welche andere in der Landluft gefunden haben; und in der That kommt auch der Nordnordwest nach Lüttich aus hohen Plateaux mit sehr bedeutenden Weideplätzen. Ein zweites Minimum von 3,229 wurde bei Südostwind beobachtet, der aus den Hochebenen der Umgegend der Spa herkommt. Weiter zeigten sich drei Maxima, eins bei Nordwind (3,526) und eins bei Nordwestwind (3,479), welche die Luft aus der Stadt nach dem Laboratorium führen, und ein drittes (3,525) bei Südsüdwestwind, der die Luft aus dem groſsen industriereichen Becken von Seraing herbeiführt. Auch die Windstärke ist nicht ganz ohne Einfluſs auf den Kohlensäuregehalt, indem dieser bei stürmischen Winden etwas abnimmt. Hiermit übereinstimmend fiel der gröſste Kohlensäuregehalt mit hohem Barometerdruck zusammen, bei dem die Luft gewöhnlich vollständig stagniert.

Die im vorstehenden kurz mitgeteilten allgemeinen Ergebnisse sind von den Vffn. mittels einer Methode erhalten, welche sie in einem besonderen Kapitel ausführlich beschreiben, und die auf ihre Genauigkeit geprüft worden ist. Hier sei nur ein Punkt in betreff der Methode hervorgehoben. Im Gegensatz zu den in neuester Zeit innegehaltenen Verfahren haben die Lütticher Forscher die Luft, deren Kohlensäuregehalt sie bestimmen wollten, nicht getrocknet, weil sie gefunden, daſs die Schwefelsäure einen merklichen Teil Kohlensäure absorbiert. (Mémoires couronnés par l'Académie royal de Belgique **37.** 1885; Ntf. **18.** 457—59.)

E. Mulder, *Über ein Ausströmungsozonometer und über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons* (Fortsetzung) (**84.** 915). (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 139 bis 146. Utrecht.)

K. Garzarolli-Thurnlackh und **G. Schacherl,** *Über das Chlormonoxyd.* Geschichtlicher Überblick, Darstellung und Analyse des Chlormonoxyds Cl_2O; Dampfdichte, Siedepunkt. (Lieb. Ann. **230.** 273—86. Okt. 1885.)

H. B. Dixon, *Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd.* Die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd hat den Vf. zu der Annahme einer abwechselnden Reduktion und Oxydation des Wassers geführt. Dem wurde von Moritz Traube (Ber. Chem. Ges. **17.** 1890) widersprochen, und zwar aus dem Grunde, weil Kohlenoxyd den Wasserdampf bei höherer Temperatur nicht zersetzt. Nach Traube besteht die Einwirkung des Wasserdampfes darin, daſs dieser zunächst in Wasserstoffsuperoxyd übergeht, durch welches dann das Kohlenoxyd oxydiert und Wasser regeneriert wird.

Der Vf. hat bereits früher gezeigt, daſs Wasserdampf bei höherer Temperatur durch Kohlenoxyd in der That reduziert wird; denn wenn man letzteres mit Dampf und unzureichenden Mengen Sauerstoff zur Explosion bringt, so ist die Menge der gebildeten Kohlensäure mehr als doppelt so groſs, als der Wasserstoff und Sauerstoff im Rückstand. Horstmann kommt zu demselben Resultate. Werden elektrische Funken durch ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlenoxyd geleitet, so entsteht Kohlensäure und Wasserstoff bis zu einer gewissen Grenze, welche von der Natur der Funken abhängt. Läſst man Funken durch ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff schlagen, so entstehen Kohlenoxyd und Wasserdampf ebenfalls bis zu einer gewissen Grenze. In keinem Falle ist die Reaktion vollständig, sondern es tritt, sobald etwa 10 p. c. Kohlenoxyd neben 90 p. c. Kohlensäure vorhanden sind, ein Gleichgewicht ein. Durch länger fortgesetztes Überschlagen von Funken werden reichliche Mengen von Ameisensäure gebildet.

Wird ein Platindraht in Wasserdampf und Kohlenoxyd zum Glühen gebracht, so entstehen Kohlensäure und Wasserstoff, bis 10—15 p. c. des Kohlenoxydes in Kohlensäure umgewandelt sind. Bringt man den Draht in Kohlensäure und Wasserstoff zum Glühen, so entstehen umgekehrt Wasserdampf und Kohlenoxyd, bis jene Grenze erreicht ist. Hierbei wird keine Ameisensäure gebildet.

Beseitigt man im ersteren Falle die gebildete Kohlensäure durch Kalilösung, so wird das Kohlenoxyd vollständig oxydiert unter Entwicklung eines entsprechenden Volums von Wasserstoff. Wird umgekehrt aus einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff, in welchem ein Platindraht glüht, der Wasserdampf durch Phosphorsäureanhydrid beseitigt, so wird die Kohlensäure vollständig zu Kohlenoxyd reduziert. (Chem. N. **52.** 314—15. 24. [17.] Dez. 1885, London Chem. Soc.)

Sp. U. Pickering, *Modifikationen der Doppelsulfate.* Die abweichenden Angaben über die Lösungswärme des wasserfreien Kaliummagnesiumsulfats sind darin begründet, dafs dieses Salz, sowie seine Analogen in zwei verschiedenen Modifikationen existieren.

Das Kupfersalz, $CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, giebt, wenn es zwischen 100 und 130° entwässert wird, ein blaues Pulver, welches sich in 800 Mol. Wasser von 18,25° unter Entwicklung von 9709 cal löst. Wird dieses Salz weiter erhitzt, so verliert es seine Farbe, wird weifs und bleibt dann bis 250° unverändert. Diese zweite oder β-Modifikation löst sich nur unter Entwicklung von 6489 cal bei 18,25°. Wird über 250° erhitzt, so wird die weifse Modifikation wieder blau und erfährt bei weiterer Temperatursteigerung keine weitere Veränderung, bis Zersetzung wenige Grade unter dem Schmelzpunkte eintritt. Diese dritte oder γ-Modifikation giebt 8407 cal beim Lösen. Alle drei Modifikationen sind sehr beständig, mit der Ausnahme, dafs die weifse diese Beständigkeit erst zehn Tage nach ihrer Darstellung erlangt. Frisch bereitet ist ihre Lösungswärme um 330 cal geringer. Die Summe der Lösungswärme des Kupfersulfats und des Kaliumsulfats bei 18,25° beträgt 9318 cal.

Kaliummagnesiumsulfat scheint ähnliche Veränderungen zu erleiden, doch bietet die Entwässerung bei niederer Temperatur gröfsere Schwierigkeiten; alle Proben, die zwischen 110 und 155° erhitzt waren, gaben die gleiche Lösungswärme, nämlich 12,037 cal bei 22,28°. Über 155° erhitzt, ist die Lösungswärme um so kleiner, je höher die Erhitzungstemperatur war, und erreicht ein Minimum von 7431 cal. Das geschmolzene Salz löst sich sehr langsam. (Chem. N. **52.** 247—47. 13. [5.] Nov. 1885, London Chem. Soc.)

E. Aston und **Sp. U. Pickering,** *Über Doppel- und Tripelsulfate.* Doppelsalze von der Formel $M''SO_4.K_2SO_4.6H_2O$ lassen sich, wie Vohl gezeigt hat, miteinander zu Doppel-, Tripel- oder Quadruplesalzen verbinden. Durch Mischen der Komponenten in verschiedenen Verhältnissen haben die Vff. keine Salze von bestimmter Zusammensetzung erhalten können, wohl aber haben sie gefunden, dafs eine konstante Variation in der Zusammensetzung der Produkte eintritt, sobald eine bestimmte Änderung des Verhältnisses der Salze vorgenommen wird. Die Untersuchungen wurden in einer ersten Versuchsreihe mit Kaliummagnesiumkupfersulfat und Kaliumcobaltkupfersulfat, in einer zweiten Reihe mit Kupfermagnesiumsulfat und Cobaltmagnesiumsulfat ausgeführt. (Chem. N. **52.** 315. 24. [17.] Dez. 1885, London Chem. Soc.)

Causse, *Einwirkung von Kupfer auf wässerige Lösungen von schwefliger Säure.* Das Kupfer gehört zu denjenigen Metallen, von denen man annimmt, dafs es das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Säuren nicht zersetzt. Dennoch kann es diese Zersetzung bewirken, sich also wie Eisen, Zink etc. verhalten, wenn der dabei freiwerdende Wasserstoff zu einer sekundären Wirkung, z. B. zu einer Reduktion Gelegenheit findet. Um dieses zu beweisen, genügt es, Kupfer zu einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure zu bringen, in welcher man dann nach einiger Zeit die Gegenwart von hydroschwefliger Säure konstatieren kann. Nehmen wir an, dafs die Reaktion zuerst nach der folgenden Gleichung eintritt:

$$S_2O_4 + H_2O_2 + Cu_2 = S_2O_6Cu_2 + H_2.$$

In dieser vonchung hängt das Gewicht des gebildeten Sulfits und des freigewordenen Wasserstoffes von der Menge der schwefligen Säure ab, welche in Reaktion tritt. Wenn demnach das Reduktionsprodukt von der Menge des zersetzten Wassers und folglich auch von der des freigewordenen Wasserstoffes abhängt, so wird es mit der Menge der schwefligen Säure variieren:

$$1.\quad 2S_2O_4 + H_2O_2 + Cu_2 = S_2O_6Cu_2 + S_2O_4H_2;$$
$$2.\quad 4S_2O_4 + 3H_2O + 3Cu_2 = 3S_2O_6Cu_2 + 2H_2O_2 + H_2O_2.$$

Um die erste Gleichung zu verifizieren, setzt man zu einem Liter einer bei 10° gesättigten Lösung von schwefliger Säure 100 g Kupferspäne. Der Ballon wird sorgfältig verschlossen, und nach einigen Tagen nimmt die Flüssigkeit eine grüngelbe Färbung an, ein Zeichen von der Auflösung des Kupfers. Sie löst dann, obgleich langsam, natürlichen Indigo und entfärbt Indigschwefelsäure. Diese beiden Reaktionen, besonders die letztere, sind charakteristisch für die hydroschweflige Säure. Um zu konstatieren, dafs das Reduktionsprodukt mit der Menge der Säure variiert, bringt man zu 2 l einer bei 16° gesättigten

Lösung von schwefliger Säure 40 g Kupferspäne. Die Flüssigkeit färbt sich wie vorher und reduziert Indigschwefelsäure. Die Metallspäne bedecken sich mit einer Schicht von bläulichem Reflex. Die Flüssigkeit wird milchig und schwarze Flocken schwimmen in derselben. Der Absatz, welcher ein Gemenge der schwarzen Flocken mit Kupferspänen ist, wird gewaschen, in eine Röhre gebracht und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Die verdünnte Lösung scheidet Schwefel ab. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet sich in der Kälte eine braune Masse, welche nach dem Waschen und Trocknen mit der Flamme und dem charakteristischen Geruch des Schwefels brennt. Es hat sich also hydroschweflige Säure und Schwefelwasserstoff gebildet.

Das Aussehen des schwarzen Absatzes gestattet, ihn auf zweierlei Ursprung zurückzuführen. Die Flocken sind denen ähnlich, welche man erhält, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoff in eine Kupfersalzlösung leitet. Sie rühren also von der Einwirkung dieses Gases auf ein Kupfersalz her, während die sich auf den Spänen ablagernde Schicht von Sulfid durch direkte Einwirkung von freiem Schwefel auf Kupfer entstanden ist. Dieser zweite Ursprung erklärt sich nach den obigen Gleichungen, wenn man erwägt, dafs schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen.

Aufser diesen beiden Hauptreaktionen, welche zur Bildung von hydroschwefliger Säure und Schwefelkupfer führen, treten noch sekundäre Wirkungen ein.

Die Kupferspäne ändern ihr Aussehen, werden mehr und mehr dunkler, und aus der Flüssigkeit scheidet sich nach längerer Zeit ein krystallinischer Absatz von cochenilleroter Farbe ab, welcher sich in Säure unter Gasentwicklung löst. In verdünnter Salpetersäure (1 : 10) löst er sich langsam, wobei sich zuerst etwas Stickoxydul, später Stickoxyd entwickelt. Eine konzentriertere Säure wirkt stärker unter tumultuarischer Entwicklung von Stickoxyd und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Hiernach kann man den Absatz als ein basisches Sulfit betrachten.

Während dieser krystallinische Niederschlag sich bildet, wird die Flüssigkeit reicher an Schwefelsäure und infolge dessen an Kupfersulfat. Man kann den Gang der Reaktion durch die gewöhnlichen Reagenzien für Schwefelsäure verfolgen, aber es ist einfacher, das Jodkalium hierzu zu benutzen. Es giebt mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag von Kupferjodid. Dieser tritt bei frisch angesetzten Lösungen nicht auf, wohl aber mit älteren, aus denen sich schon basisches Sulfit abgesetzt hat. Da die Flüssigkeit in dem Mafse, als sie schweflige Säure enthält, das braune Jodid in weifses Jodür überführt, so kann man auf die Menge der gebildeten Säure aus der Menge der Lösung schliefsen, welche man zusetzen mufs, um ein bestimmtes Gewicht Jodkalium zu entfärben. (Bull. Paris. **45.** 3—5. 5. Januar.)

4. Organische Chemie.

Albert Colson und **Henri Gautier**, *Über eine neue Chlorierungsmethode.* Die Vff haben ihre Chlorierungsversuche (S. 20) mit Phosphorsuperchlorid fortgesetzt und auf die Methylbenzole ausgedehnt. (Bull. Paris **45.** 6—11. 5. Januar.)

J. W. James, *Über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther.* Geuther hat beobachtet, dafs beim Erhitzen von Äthylacetessigäther mit PCl_5 das Äthoxyl durch Chlor vertreten und zwei isomere Chlorcrotonchloride gebildet werden. Rücker erhielt ein ähnliches Resultat mit Methylacetessigäther, wobei das Produkt Methylchlorcrotonchlorid war. Der Vf. fand, dafs der Diäthylacetessigäther sich anders verhält, indem das Hauptprodukt ein Mono- und Dichlorderivat ist. Der Diäthylmonochlor- und Dichloracetessigäther wurde in die entsprechenden Methoxyderivate verwandelt und vorsichtig mit Natriummethylat behandelt. Wird ein Überschufs des letzteren angewendet, so wird der Diäthylmethoxyacetessigäther in *Methyläthylmethoxyketon*, $CH_2(OCH_3).CO.CH.C_2H_5.C_2H_5$, umgewandelt.

Diäthyldimethoxyessigäther verhält sich normal bei Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat und wird in *Diäthyldimethoxyketon*, $CH(OCH_3)_2.CO.CH.C_2H_5$, übergeführt. Äthyldiäthylacetessigäther wird durch wässeriges Ammoniak bei 120—130° nicht angegriffen, und bei 190—200° in Diäthylketon umgewandelt. (Chem. N. **52.** 268—269. 27. [19.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

G. Th. Gerlach, *Über Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.* 1. Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser. 2. Spezifische Wärme des Alkohols und seiner wässerigen Lösungen. 3. Spezifische Gewichte des absoluten Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser, sowie über die beim Mischen eintretende Volumveränderung.

4. Ausdehnung des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen durch die Wärme. 5. Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen bei 100° und 760 mm Barometerstand. 6. Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässerigen Lösungen zwischen 0° und den betreffenden Siedepunkten. 7. Temperaturen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe von absolutem Alkohol und seiner wässerigen Lösung einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht halten. 8. Über den Zusammenhang zwischen den Siedepunkten und den Konzentrationsgraden zweier Flüssigkeiten, die sich beide verflüchtigen und sich beide in allen Verhältnissen mischen lassen. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 487—533; vergl. auch 1885. 742. 818.)

C. O'Sullivan, *Über die Zucker einiger Getreidesamen.* Gerste und Weizen enthalten Saccharose und andere nicht reduzierende und reduzierende gärungsfähige Zucker, deren Natur nicht genau bestimmt ist. Die gekeimte Gerste enthält reichliche Mengen Saccharose, Maltose, Dextrose und Lävulose. (Chem. N. **52.** 293. 11. Dez. 1885.)

Walter H. Ince, *Über Phenyltribrommethan,* $C_6H_5.CBr_3$. Der Vf. stellte diese Verbindung dar durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol in einem besonders konstruierten Apparate, bei welchem weder Kork noch Kautschuk zur Benutzung kam. Ferner hat er es durch Einleiten von Toluoldampf in eine mit Bromdämpfen gefüllte Flasche erhalten. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol; bei 150° zersetzt es sich und kann deshalb durch Destillation nicht gereinigt werden. Im Sonnenlichte zersetzt es sich langsam. Sein Dampf hat eine völlig überwältigende Wirkung auf die Augen und die Schleimhaut der Nase. Beim Erhitzen mit Wasser geht es leicht in Benzoesäure über. Von Alkohol aber wird es selbst bei längerem Sieden wenig angegriffen. (Chem. N. **52.** 315. 24. [17.] Dez. 1885. London Chem. Soc.)

H. Hasse, *Über die Amidotoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^3(SO_3H)^5$. Diese bildet sich beim Erwärmen der o-Amidotoluolmetasulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^5$, mit Schwefelsäurechlorhydrin und mit rauchender Schwefelsäure. Sie bildet mit $1^1/_2 H_2O$ farblose, feine, nadelförmige, strahlig gruppierte Krystalle, die sich sowohl in Wasser, als in heißem Alkohol leicht lösen. Dargestellt wurden das saure und neutrale Barium-, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Bleisalz. Sie zerlegt sich bei 240° in Schwefelsäure und o-Amidotoluolmetasulfonsäure.

Die *Diazotoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2.CH_3.SO_3H\left\langle\begin{matrix}SO_3\\N\end{matrix}\right\rangle N$, bildet sich langsam beim Einleiten salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte konzentrierte Lösung der Disulfonsäure. Sie besteht aus mikroskopischen Nadeln, explodiert nicht durch Schlagen mit dem Hammer und verbrennt lebhaft auf Platinblech. Dargestellt wurden: das Kalium-, Barium- und Bleisalz.

Kresoldisulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(SO_3H)^3(SO_3H)^5$, entsteht durch Kochen und Eindampfen der Diazoverbindung mit Wasser und scheidet sich beim langsamen Abkühlen in Tafeln, bei schneller Krystallisation in Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dargestellt wurden: das Kalium- und Bariumsalz.

Oxyäthyltoluoldisulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.OC_2H_5.(SO_3)_2$, entsteht durch Zerlegung der Diazoverbindung beim Kochen mit absolutem Alkohol unter einem Überdruck von 400 mm Quecksilber. Die Angabe von Nevile und Winther (Ber. Chem. Ges. **15.** 2993), daſs bei dieser Reaktion *Toluolmetadisulfonsäure* entstehen soll, ist zu berichtigen. Dargestellt wurden: das Barium- und Kaliumsalz; ferner die Bromtoluolsulfonsäure, deren Kaliumsalz, Chlorid und Amid.

Toluoldisulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^3(SO_3H)^5$. Die Bromtoluoldisulfonsäure wurde in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bis schwach alkalische Reaktion eingetreten war, dann zur Trockne gedampft und mit Phosphorchlorid das Chlorür dargestellt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Auflösen in Äther schied es sich immer ölig wieder ab und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei dem Versuche, es mit Ammoniak in das Amid zu verwandeln, entstand das Ammoniumsalz der Toluoldisulfonsäure. Diese Säure bildet sich auch durch Behandlung des diazotoluoldisulfonsauren Kaliums mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure etc. Dargestellt wurde außer dem Ammoniumsalz das Kaliumsalz und das Chlorür $C_6H_3.CH_3(SO_2Cl)_2$.

In der Absicht, aus der *Amidotoluoldisulfonsäure* eine *Trisulfonsäure* darzustellen, wurde sie mit Schwefelsäurechlorhydrin im Ölbade langsam bis auf 225—230° erhitzt. Der schwarz gefärbte Rückstand löste sich leicht in Wasser, und nachdem er durch Abdampfen der Lösung und Erhitzen der trockenen Masse auf 120° von Salzsäure befreit worden war, wurde er mit Bleicarbonat in das Bleisalz übergeführt und aus diesem mit Schwefelwasserstoff das Blei wieder gefällt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war das Filtrat kaum noch gefärbt und gab nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat

ein durch Umkrystallisieren leicht zu reinigendes Salz, welches aber nichts anderes als das bekannte o-amidotoluol-m-sulfonsaure Barium war. Die vermutete Trisulfonsäure wurde jetzt in den Mutterlaugen des Bariumsalzes gesucht. Aus diesen wurde mit Kaliumcarbonat ein Kaliumsalz gewonnen, das in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen rhombischen Prismen krystallisierte, aber nicht ein trisulfonsaures, sondern ein *o-amidotoluoldisulfonsaures Kalium*, $C_6H_2.CH_3.NH_2\left\langle\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix}\right. . 6H_2O$, war. Der Krystallwassergehalt und die Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daſs die Säure dieses Salzes nicht die oben beschriebene Disulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^3(SO_3H)^5$, ist, und daſs bei der hohen Darstellungstemperatur eine Umlagerung einer Sulfogruppe stattgefunden hat. Das Kaliumsalz ist sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich. Bei 160 bis 180° verliert es $1^1/_2$ Mol., bei 200° sehr langsam den Rest des Krystallwassers. (LIEB. Ann. **230**. 286—98. Okt. [28.] Juli 1885. Greifswald.)

Franz Engelmann, *Über die Einwirkung von Homologen des Acetaldehyds auf Acetessigäther (resp. Benzoylessigäther).* Die Kondensation zwischen Acetessigäther, Propylaldehyd und Ammoniak geht unter Einhaltung der vom Vf. mitgeteilten Bedingungen leicht von statten. Es bildet sich dabei der *Hydroparvolindicarbonsäureäther*, $C_{15}H_{23}O_4N = C_5N\underset{(COOC_2H_5)_2}{\overset{C_2H_5}{(CH_3)_2}}.H_2$, Schmelzpunkt 110°, welcher dem Hydrocollidindicarbonsäureäther (HANTZSCH, **83**. 42) in seiner Eigenschaft gleicht; aus Alkohol krystallisiert er in harten kompakten, sehr flächenreichen Prismen, die eine deutliche hellblaue Fluoreszenz zeigen. Salpetrige Säure oxydiert den Äther unter Bildung von *Parvolindicarbonsäureäther*, $C_{15}H_{21}O_4N = C_5N\underset{(COOC_2H_5)_2}{\overset{C_2H_5}{(CH_3)_2}}$, welcher ein farbloses, dickflüssiges Öl von schwach aromatischem Geruch und Siedepunkt 305—308° vorstellt. Das Platindoppelsalz der letzteren Verbindung schmilzt schon bei 139°. Die Verseifung des Parvolindicarbonsäureäthers geht durchaus nicht so leicht von statten, wie die des Collidindicarbonsäureäthers und wird am besten durch Digestion mit einem groſsen Überschuſs von alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre bei 100° bewirkt. Das parvolindicarbonsaure Kali ist hygroskopisch und giebt mit den Metallsalzen, mit Ausnahme des Silbersalzes, fast durchweg leicht lösliche Niederschläge. Zur Darstellung der *Parvolindicarbonsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N = C_5N\substack{C_2H_5\\(CH_3)_2}(COOH)_2$, eignet sich am besten die Zersetzung des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff. Die Säure krystallisiert ohne Wasser und schmilzt bei 289—290° unter plötzlicher, totaler Zersetzung; ihr Bariumsalz besitzt 3 Mol. H_2O, ihre Chlorwasserstoffverbindung hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}O_4N)_2HCl + H_2O$. Beim Erhitzen des parvolindicarbonsauren Kalis mit Kalk entsteht unter Kohlensäureentwicklung das *Parvolin*, $C_9H_{13}N = C_5N\underset{H_2}{\overset{C_2H_5}{(CH_3)_2}}$, eine vollkommen wasserhelle, stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,916 bei 14°. Der Siedepunkt liegt bei 186°. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, giebt mit Chromsäure sofort einen dicken, mit Pikrinsäure erst nach kurzer Zeit einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag vom Schmelzpunkt 119—120° und mit vielen Metallsalzen Fällungen. Dieses Parvolin ist mit keiner der bisher bekannten Basen von der Formel $C_9H_{13}N$ identisch. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 210—211°, das Dichromat, $(C_9H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$, schwärzt sich im Capillarrohr erhitzt bei ungefähr 180° und ist bei 200° unter totaler Zersetzung vollständig zusammengeschmolzen.

Isobutylaldehyd vereinigt sich mit Acetessigäther zu *Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther*, $C_{16}H_{25}O_4N = C_5N\underset{(COOC_2H_5)_2}{\overset{C_3H_7}{(CH_3)_2}}H_2$, vom Schmelzpunkt 97°. Auch die Krystalle dieses Äthers zeigen, wenn auch nicht sehr deutlich, eine hellblaue Fluoreszenzerscheinung. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure entstand nicht der zu erwarten gewesene Isopropyllutidindicarbonsäureäther, $C_{16}H_{23}O_4N$, sondern ein überaus schön krystallisierender basischer Körper von der empirischen Formel $C_{13}H_{17}O_4N$, welcher als der Diäthyläther einer Lutidindicarbonsäure zu betrachten ist und die Zusammensetzung $C_5N\underset{(COOC_2H_5)_2}{\overset{H}{(CH_3)_2}}$ besitzt. Er schmilzt bei 73° und destilliert bei 301—302°. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali und Zersetzung des entstandenen Kalisalzes mit Salzsäure

erhält man die Lutidindicarbonsäure, $C_9H_9O_4N = C_5N\begin{matrix}H\\(CH_3)_2\\(COOH)_2\end{matrix}$, mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche einen so hohen Schmelzpunkt besitzt, daſs er nach den üblichen Methoden nicht bestimmbar ist. Das Barium- und Bleisalz besitzt 2 Mol. H_2O; die Chlorwasserstofflutidindicarbonsäure hat die Zusammensetzung $C_9H_9O_4N.HCl + 2H_2O$. Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure fällt einige Metallsalzlösungen. Mit Kalk destilliert, spaltet sich das letztere in Kohlensäure und *Lutidin*, $C_7H_9N = C_5N\begin{matrix}H_3\\(CH_3)_2\end{matrix}$, ein Öl, welches bei 145° siedet. Dieses Lutidin ist mit dem von EPSTEIN (siehe in Nr. 8) entdeckten Lutidin identisch.

Valeraldehyd, Acetessigäther und alkoholisches Ammoniak liefern den *Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther*, $C_{17}H_{27}O_4N = C_5N\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2H_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$, Schmelzpunkt bei 100°, welcher nur noch in geringem Grade fluoresziert. Salpetrige Säure verwandelt den Äther in *Isobutyllutidindicarbonsäureäther*, $C_{17}H_{25}O_4N$, welcher ein wasserhelles zähes Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch ist und bei 312—318° siedet. Das salzsaure Salz, $C_{17}H_{25}O_4NHCl$, bildet lange Nadeln, das Platindoppelsalz schmilzt bei 207—208° unter lebhafter Zersetzung. Die vollständige Verseifung des Äthers gelang nicht; bei tagelangem Erhitzen des Äthers am Rückfluſskühler und Digestion im geschlossenen Rohre wurde bei Anwendung alkoholischer Kalilauge nur das Kalisalz der *Isobutyllutidindicarbonäthersäure* erhalten. Die zweite Carbäthoxylgruppe widersteht der Einwirkung alkoholischer Kalilauge hartnäckig, wird aber leicht angegriffen und vollständig verseift, wenn man das äthersaure Kali in wässeriger Lösung kocht. Zur Darstellung der Isobutyllutidindicarbonäthersäure eignet sich das aus dem Kalisalz mittels Quecksilberchlorid gefällte Quecksilbersalz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Säure schmilzt bei 135° und beginnt sich von 230° an unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen. Das äthersaure Kali fällt viele Metallsalzlösungen, das Barytsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{15}H_{20}O_4N)_2Ba + 5H_2O$, das Calciumsalz enthält 4 Mol. Krystallwasser und die Chlorwasserstoffsäureverbindung 2 Mol. Wasser. Die *Isobutyllutidindicarbonsäure* wird durch Kochen des dicarbonäthersauren Kalis mit konzentrierter Kalilauge erhalten, wobei zunächst das Kalisalz entsteht. Zur Darstellung der freien Säure wendet man das Quecksilberoxydulsalz an. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}O_4N + 2H_2O = C_5N\begin{matrix}C_4H_9COOH\\(CH_3)_2COOH\end{matrix} + 2H_2O$, verliert bei 120° ihr gebundenes Wasser, bildet im wasserfreien Zustande ein weiſses glanzloses Pulver, welches bei 273° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Das Bariumsalz enthält 5 Mol. Krystallwasser, das Calciumsalz 2 Mol. Die Chlorwasserstoffsäureverbindung ist wasserfrei. Beim Erhitzen ihrer Salze liefert die Säure das *Isobutyllutidin*, $C_{11}H_{17}N = C_5N\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}$, eine farblose Flüssigkeit von veilchenartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 210—213°, das spez. Gewicht beträgt 0,8961 bei 18°. Die wässerige Lösung giebt mit den Metallsalzen keine charakteristischen Niederschläge, sondern meist nur schwache Trübungen; mit Pikrinsäure bildet die Base schön gelbe, in heiſsem Wasser lösliche Nadeln, die bei 114—115° schmelzen; das Platindoppelsalz schmilzt bei 208—209° unter Aufschäumen. Ebenso hat Vf. das Dichromat hergestellt und analysiert. Acroleïn in gleicher Weise, wie die vorigen Aldehyde, mit Acetessigäther zu kondensieren, gelang nicht.

Aus dem dem Acetessigäther analog konstituierten Benzoylessigäther war mit den Aldehydammoniaken überhaupt kein stickstoffhaltiger Körper zu erzeugen; die Kondensation verlief vielmehr unter Elimination des Ammoniaks in vollkommen anderer Weise. Aus Benzylessigäther und Aldehydammoniak, in wenig Alkohol gelöst, entstand eine bei 82° schmelzende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{26}O_6$ erteilt werden muſs, und welche unzweifelhaft als *Äthylidendibenzoylessigäther* zu betrachten ist. Der Versuch, Benzoylessigäther mittels konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren (**84.** 168), ergab nur Benzoylessigsäure; es war mithin eine Verseifung des Äthers eingetreten.

Das vom Vf. erhaltene Lutidin ist α-α'-Dimethylpyridin, das synthetische Parvolin, resp. Isobutyllutidin aber γ-Äthyl-, resp. γ-Isobutyl-$\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin. Die bei der Synthese zunächst entstehenden Säurederivate enthalten die beiden Carboxyle in der $\beta\beta'$-Stellung zum Stickstoff. (LIEB. Ann. **321**. 37—71. 2. Sept. [13. Nov.] 1885. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.)

E. Lippmann und **F. Fleissner**, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen.* Nach den Untersuchungen von HLASIWETZ (LIEB. Ann. 110), von

SOMMARUGA (LIEB. Ann. 157) wird die Nitrogruppe der Di- und Trinitrophenole durch Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zu sauerstoffärmeren Säuren, den sogenannten Purpursäuren, reduziert. Dinitroderivate organischer Basen, wie z. B. Dinitrodimethylanilin, konnten sich ähnlich verhalten; die Vff. teilen vorläufig die mit dieser Base begonnene Untersuchung mit, die sie auf andere Dinitroverbindungen, Dinitroanilin etc., auszudehnen gedenken.

Das zu diesen Versuchen notwendige Dinitroderivat wurde nach den Angaben von MERTENS (Ber. Chem. Ges. 10) erhalten, indem man 10 Tle. der Base in 110 Gewichtsteile Eis und 110 Tle. kalter Salpetersäure einträgt und dieses Gemenge sich selbst sechs Stunden überläfst. Erfolgt der Zusatz der Base rasch, so resultiert ein von dem gewöhnlichen Dinitrodimethylanilin vollkommen verschiedener Körper, der sich durch höheren Schmelzpunkt und vollkommene Unlöslichkeit in siedendem Weingeist auszeichnet.

Fährt man mit dem Zusatz der Base langsam fort, so wird der Kolbeninhalt nach sechs Stunden fest, abgesaugt und schmilzt, nach vorheriger Reinigung aus Alkohol, bei 78°, womit der sich in die Abhandlung von MERTENS, wie in BEILSTEIN's Handbuch eingeschlichene Druckfehler von 87° C. korrigiert erscheint.

Wird eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Nitroverbindung am Wasserbad bis 50° C. erhitzt und 1 Mol., durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz erhaltenes Cyankalium langsam eingetragen, so gerät die Flüssigkeit ins Kochen, es entweicht Dimethylamin und wenig NH_3. Hierbei nimmt die Flüssigkeit eine rotbraune Färbung an und gesteht nach einigen Stunden zu einem Brei. Dieser wird abgesaugt, mit Alkohol bis zur Entfärbung des Ablaufes gewaschen. Man erhält auf diese Weise eine krystallinisch schwarzbraune Kaliumverbindung, die weder aus Wasser noch Alkohol gereinigt werden konnte. Man löst diese in Wasser und fällt mit verdünnter Salzsäure. Es scheiden sich sofort braunglänzende Krystalle aus, die aus sehr viel kochendem Weingeist umkrystallisiert wurden. Hiermit ausgeführte Analysen zeigten jedoch, dafs die Verbindung noch nicht im analysenreinen Zustand erhalten war.

Zur weiteren Reinigung wurde anfangs ein etwas umständlicher Weg eingeschlagen, indem die Ammonverbindung in H_2O gelöst, mit Silbernitrat partiell gefällt wurde, und zwar bis das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure ein eigelbes Präzipitat gab. Einfacher, weniger kostspielig ist es jedoch, wenn man die ursprünglich erhaltenen braunen Krystalle in einem Extraktionsapparate mit Chloroform einige Zeit digeriert, dann bleiben die Schmieren wie braunschwarzen Verunreinigungen im ersteren zurück, während der Kolbeninhalt bald zu einer braunen, schön krystallisierenden Masse erstarrt, welche zur vollständigen Reinigung durch alkoholisches Kali in das entsprechende Kalisalz überführt wurde, das aus wenig H_2O umkrystallisiert, mit Salzsäure versetzt, eine sehr reine Säure ergab. Diese stellt hellgelbe Krystalle dar, welche bei 195° C. schmelzen, in Alkohol, Weingeist sehr schwer, in Chloroform leichter löslich sind, dagegen von Benzol, Petroleumäther nicht aufgenommen werden.

Die Krystalle sind von DITSCHEINER gemessen worden. Nach ihrer Zusammensetzung erscheinen sie als ein *Dinitrodimethylamidophenol*, ihre Ausbeute beträgt 20 p. c. der angewandten Nitrobase. Zieht man nun das Verhalten des Cyankaliums gegen Wasser in Betracht, wobei das Salz in Cyanwasserstoff und Kalihydrat dissoziiert, berücksichtigt man ferner, dafs Dinitrodimethylanilin selbst durch verdünntes alkoholisches Kali in m-Dinitrophenol überführt wird, dafs sich die Cyangruppe, wie wir gleich sehen werden, in keiner Weise bei der Bildung dieser Substanz beteiligt, und dafs in Anbetracht der harzigen, schmierigen Verunreinigungen, deren Bildung nicht umgangen werden kann, hier ein Oxydationsprozefs vorliegt, so kann man sich die Bildung des entstandenen Dinitrodimethylamidophenols nach folgenden Gleichungen erklären:

$$C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)_2N + H_2O = [CH_3]_2HN + \left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\rangle O$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\rangle O + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\} N + O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_2N(CH_3)_2(NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\rangle O.$$

Der Sauerstoff abgebende Körper ist hier wahrscheinlich Dinitrodimethylanilin, welches teilweise zerstört wird, ein Vorgang, der analog der Darstellung der Chinoline und Oxychinoline verläuft. Es wurden dargestellt das Kalium-, Silber- und Bariumsalz. Letzteres krystallisiert mit $1^1/_2H_2O$.

Kocht man das Dinitrodimethylamidophenol mit verdünnter Kalilauge, so entweicht Dimethylamin nach der Gleichung:

$$H_2O + C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2HO = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2\\H_2)\end{matrix}\right\rangle O_2.$$

Daneben entsteht ausschliefslich *Dinitroresorcin*, welches identisch mit dem von Benedikt (Ber. Chem. Ges. 16.) durch Oxydation des Dinitrosoresorcins erhaltenen $C_6H_2(OH)^1(OH)^3(NO_2)^4(NO_2)^6$ ist. Letzteres wurde durch direkte Vergleichung beider Verbindungen, sowie ihrer Barium-, Kalium- und Silbersalze festgestellt. (Monh. f. Chem. 6. 807—17. Nov. 1885. Wien.)

A. Hilger, *Über Cyclamin und seine Zersetzungsprodukte.* Das Studium der Zersetzungsprodukte des Cyclamiretins, des durch Einwirkung von Säuren auf Cyclamin entstehenden Spaltungskörpers, worüber seiner Zeit L. Mutschler (Inauguraldissertation. Erlangen) in des Vfs. Laboratorium gearbeitet hat, zeigte einige Resultate, welche der Mitteilung wert erscheinen. Eine gröfsere Menge unreines Cyclamin, welches von früheren Arbeiten vorhanden war, gab Veranlassung, die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Cyclamiretin, sowie dessen Destillationsprodukte für sich, sowie mit Zinkstaub zu studieren, aus welchem Grunde vor allem durch Einwirkung von Salzsäure auf das gereinigte Cyclamin zuerst Cyclamiretin in gröfserer Menge nach früher beschriebener Methode dargestellt wurde.

Die Einwirkung von schmelzendem Kali auf *Cyclamiretin* wurde in einer eisernen Retorte bei Anwendung von etwa 70 g Cyclamiretin vorgenommen, wobei zur Kondensation der auftretenden flüchtigen Produkte die entsprechenden Apparate vorhanden waren. Beim allmählichen Steigern der Temperatur dieser Kalischmelze gingen halbflüssige, harzige Massen, mit Öltropfen untermengt, über, mit aromatischem Geruche versehen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es, aus dem so erhaltenen Produkt ein Öl abzudestillieren, das von gelber Farbe, nur in geringer Menge vorhanden, bei der Verbrennung die Zusammensetzung 86,0 C, 11,3 H und 2,2—3,3 O ergab. Der Destillationsrückstand war spröde, gelb bis braungelb, vollkommen vom Aussehen des Kolophoniums, löslich in Alkohol und Äther, nicht krystallisationsfähig. Zwei Verbrennungen gaben im Mittel 61,41 C und 7,1 H, woraus sich annähernd die Formel $C_5H_7O_2$ berechnen läfst.

Wird dieses Harz der trockenen Destillation für sich oder mit Zinkstaub unterworfen, so resultiert ein Öl von derselben Beschaffenheit, wie das bereits erwähnte mit 85,1 C und 11,1 H. Der Rückstand dieser trockenen Destillation löste sich teilweise in Alkohol mit blaugrüner Fluoreszenz. Das feste, harzähnliche Material löst sich in wässerigen Alkalien, und fällt aus dieser Lösung wieder mit Säuren heraus.

Der Rückstand der Kalischmelze wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich geringe Mengen von Flocken aus von ähnlichem Verhalten, wie das bereits beschriebene Harz. Die saure wässerige Lösung wurde hierauf der Destillation unterworfen, wobei ein Destillat erhalten wurde, in welchem mit aller Schärfe Buttersäure und Ameisensäure nachzuweisen war.

Ein Versuch mit kleinen Mengen von *Saponin*, einem dem Cyclamin sehr nahestehenden Glykoside, lieferte bei analoger Behandlung ebenfalls eine geringe Menge eines Harzes, kein flüssiges Öl, und mit aller Schärfe Buttersäure, keine Ameisensäure. (Arch. Pharm. [3.] 23. 831—32. Nov. [Sept.] 1885. Erlangen.)

P. C. Plugge, *Abscheidung des Strychnins aus dem tierischen Organismus.* Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Das empfindlichste Reagens auf Strychninsäure ist H_2SO_4 mit Ceriumoxydul; man kann damit noch deutlich 0,00001 g Strychninsäure aufweisen. 2. Auch für das Strychnin ist Sonnenschein's Reagens das empfindlichste, die geringste Quantität, die man damit noch aufweisen kann, ist 0,0000005 g. 3. Die beste Ausschüttelungsflüssigkeit, Strychninsäure aus Urin auszuscheiden, ist Chloroform; bei einer Menge von 0,0005 g auf 400 ccm Urin kann man damit noch nachweisbare Mengen der Strychninsäure absondern. 4. Die Strychninsäure geht ganz oder zu einem grofsen Teile unverändert durch den tierischen Organismus. Nach dem Genusse von 2 mg dieses Stoffes lassen sich in dem zwei Stunden später gelösten Urin deutliche Spuren Strychninsäure aufweisen. 5. Das Strychnin geht ganz oder grofsenteils unverändert durch den tierischen Organismus, nach einem Genusse von 1 mg Strychninsulfat sind in dem nach zwei Stunden gelassenen Urine schon deutliche Spuren des unveränderten Alkaloïds aufzuweisen. 6. Bei der enormen Giftigkeit des Strychnins und den geringen Dosen, die man demzufolge ohne Gefahr beibringen kann, ist es einstweilen, d. h. so lange wir nicht über noch empfindlichere analytische Hilfsmittel verfügen können, nicht möglich, nachzuweisen, ob alles Strychnin unverändert durch den Körper geht, oder ob ein bald gröfserer, bald kleinerer Teil im Organismus zersetzt wird, wie wir früher, auf Grund einer Anzahl Fakta, vorausgesetzt haben. Weder die quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Alkaloïds, wobei von Rautenfeld und Dragendorff nur 50 p. c. unverändertes Strychnin zurückfanden, noch die direkte Untersuchung nach etwa anwesender Strychninsäure kann dazu dienen, diese Frage zu lösen, und diese bleibt also vorläufig unbeantwortet. 7. Die Abscheidung des unveränderten

Strychnins findet beziehungsweise langsam statt; noch am achten Tage, nach einer einmal genommenen Dosis, kann man Spuren des Alkaloïds im Urin finden Dieses Resultat sollten die Mediziner beachten; es erklärt das Faktum, daſs man nach lange anhaltendem Genusse von selbst kleinen medizinalen Dosen Strychnin schlieſslich soviel von diesem Alkaloïd in den Körper führt, daſs das Eintreten der Intoxikation unvermeidlich ist. (Arch. Pharm. [3.] **23.** 833—48. Nov. 1885. Gröningen.)

P. C. Plugge, *Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen.* Nachdem der Vf. das giftige Andromedotoxin zuerst (**83.** 72) im Holze und in den Blättern von Andromeda Japonica und später (**84.** 36) auch in Andromeda polifolia nachgewiesen hat, wurde er hierdurch veranlaſst, auch andere Spezies von Andromeda auf diesen Bestandteil zu untersuchen und weiter noch zu erforschen, ob die noch immer unbekannte Ursache der Giftigkeit anderer Geschlechter aus der Familie der Ericaceen nicht etwa ebenso dem Vorkommen von Andromedotoxin in diesen Pflanzen zuzuschreiben ist. Diese Untersuchungen haben bis jetzt schon ergeben, daſs in vielen Ericaceen ein farb- und geruchloses, gut krystallisiertes, durch chemische Reaktionen und physiologische Wirkung gut charakterisiertes Gift vorkommt, wofür Vf. den schon früher gewählten Namen Andromedotoxin benutzen wird. Diesen Stoff fand er bis jetzt in gröſserer oder kleinerer Quantität in:

1. den Blättern und dem Holze der Andromeda Japonica Thunb.
2. „ „ „ jungen Zweigen der Andromeda polifolia L.
3. „ „ „ Blumen „ „ Catesbaei.
4. „ „ „ jungen Zweigen „ „ Calyculata L. (Cassandra calyculata Don.).
5. „ „ „ „ „ „ „ polifolia angustifolia.
6. „ „ „ Blumen „ Azalea indica L.
7. „ „ „ „ des Rhododendron maximum L.

(Arch. Pharm. [3.] **23.** 905—17. Dez. 1885. Gröningen.)

Paul Schützenberger, *Neue Untersuchungen über die Proteïnsubstanzen.* Durch die früheren Untersuchungen des Vf. über die Eiweiſskörper, Leimsubstanzen und Oberhautgebilde ist gezeigt worden, daſs die hauptsächlichsten Produkte, welche bei der Hydratation derselben durch Barytwasser entstehen, folgende sind.

1. Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak im Verhältnis der Zersetzung des Harnstoffes (Carbamid) und des Oxamids.

2. Amidoverbindungen von der Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$; Homologe des Glykokolls und krystallisierbar.

3. Ein für sich unkrystallisierbares Produkt, welches aber in Verbindung mit den obigen Amidokörpern krystallisiert, und dem der Vf. die Formel x $(C_4H_7NO_2)$ und den Namen *Leuceïn* gegeben hat.

Das konstante Auftreten des letzteren unter den Spaltungsprodukten aller Proteïnkörper beweist, daſs es in der Struktur derselben eine wichtige Rolle spielt, ähnlich wie das Glycerin in den Fetten. In der That darf es nach den neuen Untersuchungen des Vfs. als der gemeinschaftliche Kern angesehen werden, um welchen die verschiedenen Amidoverbindungen, $C_nH_{2n+1}NO_2$, sowie der Harnstoff und das Oxamid gruppiert sind.

Die Differenz zwischen zwei Proteïnkörpern, z. B. Albumin und Osseïn hängt hauptsächlich von der Zahl der, um den Kern gruppierten Amidogruppen und dem mittleren Werte von n ab, welcher für Albumin 4,5, für Osseïn dagegen 3 ist.

Die Konstitution der Körper von der Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$ ist bekannt. Es sind Amidoderivate der fetten Säuren (Essigsäure, Propionsäure etc); demnach ist nur die des Leuceïns noch unbestimmt.

Aus dieser kurzen Auseinandersetzung ergiebt sich, daſs das Leuceïn die einzige Unbekannte ist, welche sich der Lösung der Frage über die Konstitution der Proteïnsubstanzen noch entgegen stellt; hierdurch ist der Vf. zu neuen Untersuchungen veranlaſst worden.

Das unkrystallisierbare Leuceïn, wie es aus dem festen Gemenge, welches durch Spaltung des koagulierten Eiweiſs mittels Barytwasser hervorgeht, giebt nur dann Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_4H_7NO_2$ übereinstimmen, wenn man es lange Zeit zwischen 140 und 150° getrocknet hat. Wird es bei 100—110° getrocknet, so hält es Konstitutionswasser zurück. Der Vf. hat es in zwei äquivalente Teile spalten können: Der eine ist eine starke Säure, welche ein gummiartiges Barytsalz giebt, unkrystallisierbar, in Alkohol von 90° unlöslich ist, der Formel $C_8H_{14}N_2O_5$ entspricht und für diese Formel einbasisch ist. Der andere Teil ist ein neutraler Körper, oder wenigstens ein solcher, welcher kein durch Kohlensäure zersetzbares Barytsalz giebt. Er ist löslich in

Wasser und kaltem, absolutem Alkohol, schwer krystallisierbar in unbestimmten, süſslich schmeckenden Krystallen. Die Analyse dieses zweiten Produktes führte zu der Formel $C_8H_{16}N_2O_4$. Die beiden Produkte, die *Proteïnsäure* und das *Glykoproteïn* stehen zu einander in der Beziehung einer Säure zu dem entsprechenden Alkohol.

Das bei 150° getrocknete Leuceïn ist eine Verbindung beider, minus Wasser, also der Äther derselben:

$$C_8H_{14}N_2O_5 + C_8H_{16}N_2O_4 - H_2O = C_{16}H_{28}N_4O_8 = 4(C_4H_7NO_2).$$

Aus den zahlreichen Untersuchungen, welche der Vf. früher publiziert hat, ergiebt sich mit bemerkenswerter Übereinstimmung folgende Konstitution: mit einem Molekül Leuceïn oder *Proteïnäther*, $C_{16}H_{28}N_4O_8$, ist unter Wasserverlust verbunden: 1. 1 Mol. Oxamid; 2. 1 Mol. Leucin, $C_6H_{13}NO_2$; 3. 1 Mol. Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$.

Die Formel des Albumins würde also $C_{29}H_{48}N_8O_{10}$ [1] sein, und die Spaltung durch Barytwasser der Gleichung:

$$\underset{\text{Albumin.}}{C_{29}H_{48}N_8O_{10}} + \underset{\text{Wasser.}}{7H_2O} = \underset{\text{Leuceïn.}}{C_6H_{13}NO_2} + \underset{\text{Amidovaleriansäure.}}{C_5H_{11}NO_2} +$$

$$\underset{\text{Proteïnsäure.}}{[C_8H_{14}NO_5} + \underset{\text{Glykoproteïn.}}{C_8H_{16}N_2O_4]} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2NH_3}$$

entsprechen.

Der feste Rückstand, welcher aus dem Gemenge der Amidokörper (Leucin, Amidovaleriansäure, Proteïnsäure, Glykoproteïn) besteht, würde ganz durch die Formel $C_{27}H_{54}N_6O_{18}$ auszudrücken sein.

Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

1. Die Formel $C_{29}H_{48}N_8O_{10}$, für das koagulierte Eiweiſs angenommen, giebt:

	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	52,09	52,1—52,8
Wasserstoff	7,18	7,16
Stickstoff	16,76	16,70
Molekulargewicht	668,00	

2. Der feste Rückstand $C_{27}H_{54}N_6O_{18}$ giebt:

	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	48,35	48,4
Wasserstoff	8,06	8,0
Stickstoff	12,53	12,4
Molekulargewicht	670,00	

3. Das Gewicht des Rückstandes muſs gleich dem des angewendeten Albumins sein. In der That findet man für 100 Albumin 98,5—99 festen Rückstand.

4. 100 Albumin müssen 37,1 Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ geben; es wurde gefunden: Gemenge von Leucin und Amidovaleriansäure 33—35.

5. 100 Albumin müssen 4,1 Stickstoff als Ammoniak geben; gefunden 4,1.

6. Die Analyse des festen Rückstandes giebt zwischen N und O ein Atomverhältnis von 1 : 2,15, die obige Formel verlangt 6 : 13 = 2,16.

Aus den obigen Gleichungen sind die Nebenprodukte weggelassen worden, welche nur in sehr geringer Menge auftreten, nämlich der Schwefel, das Tyrosin etc.

Das Leuceïn oder der Proteïnäther giebt bei der Oxydation durch verschiedene Mittel Körper, welche sich direkt der Bernsteinsäuregruppe anschlieſsen. Dieses Resultat wirft einiges Licht auf seine Konstitution und grenzt das Feld der möglichen Hypothesen bedeutend ein. Der Vf. würde schon jetzt im Stande sein, eine sehr einfache und elegante Strukturformel

[1] Dieses Molekulargewicht ist jedenfalls zu niedrig, aber es läſst sich leicht verdoppeln, verdreifachen etc., indem man mehrere Gruppen unter Vermittlung von Harnstoff oder Oxamid verbindet.

für das Eiweifs zu geben, er zieht indes vor, dieselbe zur Zeit noch zurückzuhalten. Er setzt seine Versuche fort, hauptsächlich in der Absicht, die Struktur des Leuceïns genau festzustellen. (C. r. **101.** 1267—70. [14.*] Dez. 1885.)

R. Palm, *Über Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 556—59. Dez. 14. Apr. 1885. Petersburg.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. Pawlowsky, *Ein neuer Apparat znr quantitativen Bestimmung der Bakterien der Luft.* Der Apparat ist so konstruiert, dafs die Luft langsam durch ein zickzackförmiges Rohr in Gelatine geleitet wird, um dann in eine enge Spalte, deren Ränder mit Gelatine bedeckt sind, einzudringen. Die Röhre ist 3—4 cm weit und unter einem Winkel von 45° viermal geknickt. Jedes der so entstehenden Glieder ist 15 cm lang. Eintritts- und Austrittsöffnungen sind mit Gummistopfen verschlossen, durch die je eine 1 cm breite, 5—10 cm lange Glasröhre geht. Unter der Eingangsöffnung, die zur Sterilisation mittels heifser Dämpfe dient, befindet sich im ersten Gliede ein anderer $2^1/_2$ cm breiter Eingang, der für die aspirierte Luft bestimmt ist. Auf den Gipfeln der Knickungen befinden sich noch zwei Öffnungen zur Übertragung der sich entwickelnden Kolonien in Reagensgläschen. Der zweite Teil des Apparates besteht aus zwei ineinander passenden Präzipitiergläschen, deren äufseres im Boden eine durch einen Gummipfropf verschlossene Öffnung hat. In diesem steckt eine Glasröhre, welche mit einer kurzen Gummiröhre mit dem Austrittsende der grofsen geschlängelten Röhre verbunden ist. Das innere Glas hat in seinem unteren Viertel sechs Öffnungen von je 1 cm Durchmesser. Die beiden Gläser werden ineinander gefügt, die zwischen den Rändern bleibende Spalte wird durch eine Schicht Baumwolle ausgefüllt. Alle anderen Öffnungen werden ebenfalls mit Baumwolle verschlossen. Dann werden die Gläser bei 200° C. sterilisiert, auf die Seite gelegt, einer von den baumwollenen Pfröpfen wird auf einen Augenblick entfernt und in die Spalte 20 ccm Nährgelatine eingegossen, welche unter Drehung der Gläser bald auf den Wänden derselben erstarrt. Dann werden die Gläser umgekehrt und in eine Schale mit Sublimatlösung (1 : 1000) gestellt. Im Boden der Schale befindet sich ein Gummipfropf mit einer Glasröhre, welche in das innere Glas bis auf die Höhe der Öffnungen hinaufragt. Diese Röhre wird mit dem Aspirator vereinigt. Die geschlängelte Röhre wird nun mit Sublimatlösung und Alkohol gewaschen und eine Stunde lang mit heifsem Wasserdampf sterilisiert. Die Eingangs- und Ausgangsöffnungen der dünnen Röhren werden mit sterilisierter Baumwolle verstopft, und der ganze Apparat wird in die zu untersuchende Atmosphäre übertragen. Hier wird die unterdessen abgekühlte Röhre durch eine von den Öffnungen mit Nährgelatine begossen. Dann nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die Röhre auf ihrem Stativ mit den Gipfeln der Winkel nach oben befestigt und mittels der kurzen Gummiröhre des äufseren Glases mit dem zweiten Teile des Apparates vereinigt. Jetzt, wenn sich Mikroben in der Röhre nicht entwickelt haben, wird der Gummipfropf der Seitenöffnung entfernt, und die Luft bewegt sich zuerst im Zickzack, gehemmt von den aufsteigenden Krümmungen der Röhre, um dann in die enge Spalte zwischen den beiden Gläsern eingeprefst zu werden, wo sie einer sehr grofsen Berührungsfläche begegnet. Während des Versuches ist der Apparat überall hermetisch geschlossen und nur an der Eintrittsöffnung der äufseren Luft zugänglich. Nach der Beendigung des Versuches wird die Eintrittsöffnung mit einem sterilisierten Pfropf verstopft und der Apparat ruhig stehen gelassen.

Der Apparat soll eine viel gröfsere Empfindlichkeit als der von Hesse angegebene (**84.** 142. 251) besitzen. Bei wohlgelungenen Versuchen bleibt der Kontrollteil rein, die Bakterien entwickeln sich nur in der geschlängelten Röhre, namentlich auf dem Boden der ersten und dann der dritten Krümmung. Die aufsteigenden Krümmungen enthalten weniger, die fünfte noch spärliche Bakterien. (Berl. klin. Wochenschr.; D. Med.-Ztg. **6.** 1015.)

E. Schulze und **E. Bosshard,** *Über einen neuen stickstoffhaltigen Pflanzenbestandteil.* Die Vff. berichten in dieser Arbeit über das *Vernin*, einen stickstoffhaltigen Körper, welchen sie bereits früher in jungen Wicken und Rotkleepflanzen, sowie in den Kürbiskeimlingen (S. 14) aufgefunden haben. Die Darstellung geschah in folgender Weise.

Die getrockneten und zerriebenen jungen Pflanzen wurden mit heifsem Wasser extrahiert, die Extrakte mit Bleiessig in schwachem Überschufs, sodann (nach Entfernung des Bleiniederschlages) mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser aufgerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefel-

quecksilber abfiltrierte Flüssigkeit neutralisierte man mit Ammoniak und dunstete sie im Wasserbade auf ein geringes Volum ein. Einige Zeit nach dem Erkalten schied sich aus derselben eine amorphe Substanz von fast gallertartiger Beschaffenheit ab, gemengt mit kleinen Asparaginkrystallen, deren Anzahl sich bei längerem Stehen noch vermehrte. Die amorphe Substanz zerteilte sich beim Durchrühren in Flocken; sie liefs sich ohne Schwierigkeit durch Filtration von der Mutterlauge trennen und mit kaltem Wasser oder verdünntem Weingeist auswaschen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier bildete der Filterinhalt eine grauweise, leicht zu trocknende Masse. Durch Aufrühren derselben in verdünntem Weingeist und darauffolgendes Schlemmen liefs sich der amorphe Teil des Filterinhaltes ziemlich leicht von den beigemengten Asparaginkrystallen trennen. Als diese amorphe Substanz sodann in heifsem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung der Ruhe überlassen wurde, schieden sich aus derselben schon während des Erkaltens feine Krystalle in Menge ab. Nochmals aus Wasser umkrystallisiert, dann abfiltriert und getrocknet, bildeten sie eine weifse glänzende Masse. Dieselbe bestand aus dem Vernin, noch verunreinigt durch eine geringe Menge eines Xanthinkörpers, welcher aber durch Wiederholung des Umkrystallisierens entfernt werden konnte.

Die Trennung des Vernins vom Asparagin läfst sich, wie spätere Versuche zeigten, aufser auf dem beschriebenen Wege auch ohne Schwierigkeit durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser erreichen, da das Vernin schwerer löslich ist, als Asparagin und sich weit rascher aus den Lösungen ausscheidet; ferner aber kann man eine Trennung der beiden Körper auch durch Silbernitrat erreichen, durch welches Vernin gefällt wird, Asparagin dagegen nicht. Ein Verfahren zur Trennung des Vernins von Xanthinkörpern würde sich, falls man durch Umkrystallisieren nicht schon zum Ziele kommt, auf den Umstand gründen lassen, dafs die Silberverbindung des Vernins in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, während von letzterer bekanntlich die Silberverbindungen der Xanthinkörper nicht aufgenommen werden.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Vernin zeigte folgende Eigenschaften: Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, nicht löslich in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich in feinen glänzenden Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop als lange, schmale, äufserst dünne Prismen erscheinen (so dafs sie dem unbewaffneten Auge meist den Anblick von Nadeln darbieten); in der Flüssigkeit umherschwimmend, zeigen sie lebhaften Seidenglanz. Die Abscheidung dieser Krystalle erfolgt so schnell, dafs eine heifs gesättigte Lösung beim Erkalten binnen wenigen Minuten zu einem Krystallbrei wird. Wenn man sie aufs Filter bringt, zwischen Fliefspapier abprefst und dann trocknet, so lassen sie sich nachher sehr leicht als eine atlasglänzende Masse vom Filter ablösen.

In der wässerigen Lösung des Vernins erzeugt Silbernitrat eine gallertartige, durchsichtige Fällung, welche in Ammoniakflüssigkeit löslich ist (doch mufs man ziemlich viel von letzterem Reagens anwenden). Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt die wässerige Lösung des Vernins einen weifsen flockigen, mit Phosphorwolframsäure unter Salzsäurezusatz einen gelblichen Niederschlag; durch Bleiessig wird sie nicht gefällt, ebensowenig durch Kupferacetat (auch nicht beim Kochen). Aus der mit Pikrinsäure versetzten Lösung scheiden sich nach mehrstündigem Stehen feine gelbe Krystalle aus, welche unter dem Mikroskop ein moosähnliches Aussehen zeigen. Trägt man in die heifse wässerige Lösung Kupferoxydhydrat ein, so geht kein Kupfer in Lösung; in geringer Menge scheint sich eine unlösliche Kupferverbindung zu bilden. In verdünnter Ammoniakflüssigkeit, sowie in verdünnter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure ist das Vernin leicht löslich. Löst man eine geringe Menge in verdünnter Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so bleibt ein hellgelber Fleck, welcher beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit intensiv rotgelb wird.

Aufser in jungen Wicken und Kleepflanzen, sowie in Kürbiskeimlingen haben die Vff. neuerlich das Vernin auch im Mutterkorn und in der jungen Luzerne aufgefunden.

Die Elementaranalyse regab die Formel $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$. Das Wasser entweicht bei 100°. Eine Silberverbindung von der Formel $C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_8$ wurde dargestellt.

Vorläufige Versuche haben ergeben, dafs das Vernin beim Erhitzen mit Salzsäure ein Spaltungsprodukt giebt, welches nach seinen Reaktionen für Guanin erklärt werden mufs. Ohne Zweifel ist das Vernin eine in den Pflanzen ziemlich verbreitete Substanz. Nach einer Beobachtung von A. VON PLANTA scheint es sich auch in dem Blütenstaub von Pinus sylvestris zu finden. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 80—89.)

K. Portele, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Maiskorns.* (L. V. St. **32.** 241—62. Dez. 1885.)

A. Wieler, *Analysen der Jungholzregion von Pinus sylvestris und Salix pentandra,*

nebst einem Beitrage zur Methodik der Pflanzenanalyse. (L. V. St. **32.** 307—320 und folgende. Dez. 1885.)

Hüttner, *Über die Thätigkeit des amerikanischen Düngerfabrikanten-Vereins.* (Referat auf der Generalversammlung deutscher Düngerfabrikanten, Berlin, am 7. November 1885; (Chem. Ind. **8.** 382—84.)

Pieper, *Über die Thomasschlacke und deren Bedeutung für den Düngermarkt.* Die rohe beim Thomas-Prozeſs gewonnene Schlacke bildet eine schwarze poröse Masse, durchsetzt von metallischem Eisen und Kalkstücken. Dieselbe läſst sich im frischen Zustande kaum bearbeiten und bleibt ca. ein Jahr auf der Halde. Durch den Einfluſs von Luft und Feuchtigkeit verwittert sie, wird bröcklich und läſst sich dann, nachdem Eisenstücke und überschüssige Kalkstücke ausgesucht sind, weiter mechanisch verarbeiten. Die ausgesuchte Schlacke wird auf einem Kollergang zerkleinert, dann zwischen harten Steinen gemahlen. Sie hat einen Gehalt an ca. 18 p. c. Phosphorsäure.

Nach statistischen Mitteilungen betrug die Produktion an Thomaseisen für die ersten sechs Monate des Jahres 1885 . . . . 280 802 Tons

Demnach die Jahresproduktion	561 604 „
Diese geben an Schlacken ca. 30 p. c.	164 841,2 „
Die Rohschlacken liefern 20 p. c. Abfall, also nur	134 785 „

in Form von Phosphatmehl.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt des Phosphatmehles zu 18 p. c. Phosphorsäure an, so würden 24,261 Tons Phophorsäure = 485 220 Ztr. Phosphorsäure in Form von 18 p. c. Schlacke an die Landwirtschaft abgegeben werden können. Dem steht gegenüber der gegenwärtige Bedarf an Phosphorsäure in Deutschland: im Jahre 1882 betrug der Import nach Deutschland 116 150 Tons Guano, und zwar:

52 544 Tons Peruguano,
63 606 „ Phosphatguano.

Dazu kommen:

20 739 „ Mineralphosphat,
32 354 „ Knochenmehl
169 243 Tons.

Deutschen Ursprungs kommen dazu:

38 718 Tons Phosphorite und Koprolithe,
41 478 „ Knochenmehl
249 439 Tons Rohmaterial,

welche ca. 75 000 Tons = 1,5 Millionen Zentner Phosphorsäure enthalten. Mithin wird bei der heutigen Produktion an Thomasschlacke nur ca. ein Drittel des Bedarfs an Phosphorsäure durch dieselbe gedeckt werden können.

An Vorschlägen, aus der Thomasschlacke ein Düngermittel herzustellen, hat es keinesfalls gefehlt, und es sind viele Patente genommen, die meisten aber haben sich für die praktische Ausführung als zu kompliziert und zu kostspielig erwiesen. Es haben bisher nur zwei Fabriken Thomasschlacke in gröſserem Maſsstabe verarbeitet: 1. Die Fertilitas, vertreten durch die Anglo-Kontinentale (vorm. Ohlendorff'sche) Guanowerke, welche das sogen. „Thomas-Präzipitat" mit einem Gehalt von 32—35 p. c. Phosphorsäure, darunter 80—90 Teile citratlösliche, zum Preise von 26 Pfge. pro Prozent fertigstellen, 2. G. Hoyermann in Nienburg a./W., welcher ein präzipitiertes Eisenphosphat mit 16 bis 18 p. c. citratlösliche Phosphorsäure fabriziert. Von den groſsen Vorräten der phosphorsäurehaltigen Schlacken wurde daher bis jetzt nur ein verhältnismäſsig kleiner Teil von der chemischen Düngerindustrie ausgenutzt. Hoyermann versuchte es zuerst, die gemahlene Rohschlacke unter dem Namen „Peiner Phosphatmehl" als direktes Düngemittel in den Handel zu bringen. Drei dieser im Handel nunmehr vorkommenden Phosphatmehle hat Vf. untersucht, von denen Nr. I. vom Rhein, Nr. II. aus Sachsen und Nr. III. aus Schlesien herstammen. Nr. I. und II. waren als genügend fein anzusehen, sie passierten ein Sieb von 0,25 mm Maschen Weite; dagegen hatte Nr. III. nicht genügende Feinheit und lieſs bei der Siebprobe durch obiges Sieb einen Rückstand von 10,2 p. c zurück.

Die Zusammensetzung der Proben war folgende:

	Nach Dr. FLEISCHER			Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
	Minimum	Maximum	Mittel			
Phosphorsäure	11,39	22,97	17,25	17,65	18,37	19,70
Kalk	38,0	58,91	48,29	49,08	47,48	33,40
Eisenoxydul	5,86	18,00	9,44	7,88	10,93	34,50 (Eisenoxydul, Eisenoxyd, Thonerde)
Eisenoxyd	1,91	7,00	3,78	7,10	8,56	
Thonerde	1,14	3,70	2,04	3,60	1,13	
Manganoxydul	0,55	5,62	3,91	3,10	4,52	—
Kieselsäure, Unlösliches	2,7	12,9	7,96	9,62	6,14	—

Die Löslichkeit der Phosphorsäure in citronensaurem Ammoniak giebt die von den Pflanzen leicht assimilierbare Phosphorsäure an; Vf. fand:

	citratlösliche Phosphorsäure	Von 100 Tln. P_2O_5 sind citratlöslich
Nr. I.	3,53	20,0
Nr. II.	3,68	20,08
Nr. III.	4,38	22,23
Braunschw. Koprolithen (mit 18,16 p. c. P_2O_5)	1,02	5,61
Lahnphosphorit (in 25,3 p. c. P_2O_5)	1,14	4,50

(vgl. HOLDEFLEISS. **86.** 15.)

Die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser bildet den Mafsstab für die Verbreitbarkeit der Phosphorsäure im Boden. Dr. FLEISCHER fand die Löslichkeit in 100 000 Tln. kohlensäurehaltigem Wasser folgendermafsen: Apatit aus Galizien 1,12 Tle., Helmstedter Koprolithen 2,61 Tle., Thomasschlacke aus Peine 3,55 Tle. Vf. hatte die drei obigen Proben 3 × 24 Stunden mit der achtzigfachen Menge mit Kohlensäure gesättigtem Wasser geschüttelt; es lösten sich in 100 000 Tln. von

Nr. I.	0,9 Tle.
Nr. II.	0,91 „
Nr. III.	5,54 „
Braunschweiger Koprolithen	2,55 „
Lahnphosphorit	1,71 „

Um die Löslichkeit in organischen Säuren zu prüfen, wurden die Proben mit verdünnter Essigsäure von 1,02 72 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Es ergaben sich folgende Löslichkeiten:

	In Essigsäure löslich	Von 100 Tln. P_2O_5 sind löslich
Nr. I.	10,33 p. c.	58,07 Tln.
Nr. II.	9,41 „	51,23 „
Nr. III.	7,16 „	36,34 „
Braunschweiger Koprolithen	1,91 „	10,95 „
Lahnphosphorit	1,43 „	5,64 „

Diese Zahlen zeigen, dafs die Phosphatmehle nicht nur in ihrer Zusammensetzung unter sich sehr verschieden sind, sondern auch dafs die Löslichkeiten in verschiedenen Reagenzien untereinander abweichen und ganz andere sind, als die der einheimischen Rohphosphate. Hieraus lassen sich schon viele der günstigen Erfolge erklären, welche in der Praxis bei Düngung mit Phosphatmehl aus Thomasschlacken erzielt sind.

Das Phosphatmehl aus Thomasschlacken wird auf Moorböden, sauren Wiesen, Rieselwiesen die günstigsten Resultate ergeben. Für diese Bodenarten dürfte es, insbesondere mit geeigneten Zusätzen, sei es Stickstoff, sei es Kali, der eigentliche Spezialdünger werden.

Es wird hier wirksam sein, sowohl durch seinen Kalk-, als auch Phosphorsäuregehalt. Dagegen werden auf normalen Kulturböden die Wirkungen vielfach zweifelhaft sein; sie werden wesentlich bedingt durch das mehr oder minder reichliche Vorhandensein von Feuchtigkeit und Kohlensäure im Boden, welche lösend und verteilend auf Phosphorsäure einwirken. In trockenen Bodenarten, oder in trockenen Sommern dürfte wahrscheinlich jeder günstige Erfolg ausbleiben, während bei Anwendung von Superphosphaten auch hier immer einiger Erfolg zur erwarten sein wird. (Referat auf der Generalversammlung deutscher Düngerfabrikanten, Berlin am 7. November 1885.)

Anhang. Im Anschlufs an dieses Referat teilte Wagner (Darmstadt) seine Versuche über die Wirkung der gemahlenen Thomasschlacke auf kalkarmen Sandboden, sowie auf kalkhaltigen Lehmboden im Vergleich zum Superphosphat mit, wobei als Versuchspflanzen Hafer, Gerste und Erbsen benutzt wurden. (Chem. Ind. **8**. 372—79.)

A. B. Griffiths, *Über die Anwendung von Ferrosulfat als Dünger.* (Chem. N. **52**. 315. 24. [17.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

E. Mach, *Über Brennheu.* (L. V. St. **32**. 263—70. Dez. 1885.)

O. Zinoffsky, *Über die Gröfse des Hämoglobinmoleküls.* Der Vf. beschreibt zuerst die Darstellung des Hämoglobins und dann seine Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Eisens und des Schwefels. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden wie gewöhnlich durch Verbrennung des Präparates mit vorgelegtem chromsauren Bleioxyd, Kupferoxyd und einer 25 cm langen, im Wasserstoffstrome frisch ausgeglühten Kupferspirale im Sauerstoffstrome bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dafs auf ein Atom Fe genau zwei Atome S kommen, und dafs das Hämoglobin ein chemisches Individuum ist. Vf. giebt schliefslich die aus den gefundenen Werten resultierende Formel des Hämoglobins, $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$.

Bei der Spaltung des Hämoglobins scheidet sich das Hämatin mit 34 Kohlenstoffatomen ab. Der Rest kann in höchstens zwei Eiweifsmoleküle zerfallen, weil nur zwei Schwefelatome in demselben enthalten sind. Jedes Eiweifs-(Globulin-)Molekül würde ein Atom Schwefel und 339 Atome Kohlenstoff enthalten. Thatsächlich aber kann das Eiweifs peptonisiert werden, und die Peptone sind gleichfalls noch schwefelhaltig. Nehmen wir nun an, dafs die Peptone Spaltungsprodukte des Eiweifses seien, so müssen wir das Eiweifsmolekül verdoppeln und schon für jedes Peptonmolekül ein Atom Schwefel und 339 Atome Kohlenstoff annehmen. Bedenkt man aber, dafs das Eiweifs wenigstens zweierlei, in verschiedener Weise gebundene Schwefelatome enthält, dafs ein Teil derselben leichter als Schwefelwasserstoff sich abspaltet, so ist man gezwungen, wenigstens 4 Atome Schwefel und 1356 Atome Kohlenstoff im Eiweifsmolekül anzunehmen. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 16—34.)

W. F. Löbisch, *Über Mucin aus der Sehne des Rinds.* (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 40—79.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

George F. Kunz, *Natürliches Antimon und seine Verbindungen bei Prince William, York County, New-Brunswick.* (Amer. Journ. of Science (3.) **30**. 275—77.)

A. Müntz, *Untersuchungen über die Bildung des Natronsalpeters im Boden.* Der Natronsalpeter, welcher in gewissen Teilen Südamerikas Lager von aufserordentlicher Mächtigkeit bildet, ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, allein eine genügende Erklärung für seine Entstehung fehlt noch. Man weifs nicht, welches der Ursprung seines Stickstoffs ist, warum dieser Stickstoff sich als Salpetersäure findet, und warum letztere mit Natron verbunden ist, während fast überall mit sehr geringen Ausnahmen nur Kalksalpeter vorkommt; ebensowenig kennt man die Ursache des gleichzeitigen Vorkommens von Kochsalz in diesen Schichten und die starke Konzentration derselben.

Durch frühere Untersuchungen (**85**. 684) hat der Vf. gezeigt, dafs die einzige und unmittelbare Ursache der Nitrifikation, welche in den Tropen mit so grofser Energie stattfindet, die Umwandlung der Reste des organischen Lebens durch einen niederen Organismus ist; also abgesehen von der Intensität dieselbe, wie in den gemäfsigten Klimaten. Dabei zeigte sich, dafs die Natronsalpeterschichten an den Küsten des Stillen Oceans Jod, und zwar als Jodsäure enthalten. Dies ist das einzige bekannte Vorkommen einer sauerstoffhaltigen Jodverbindung in der Natur. Der Vf. hat früher gezeigt (**85**. 439), dafs dort neben Jodsäure auch Bromsäure vorkommt, und deshalb wurden Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob Jodide und Bromide durch den Einflufs nitrifizierender Organismen Sauerstoff fixieren und dadurch in Jodate und Bromate umgewandelt werden können.

Die Versuche ergaben ein positives Resultat, und demnach muſs die Gegenwart von oxydierten Jod- und Bromverbindungen in den Natronsalpeterlagern als ein neuer Beweis für die Bildung der letzteren durch Nitrifikationsfermente angesehen werden.

Das Vorkommen von Jod und Brom im Meerwasser zeigt, daſs das Meer bei der Bildung der Salpeterlager eine Rolle gespielt hat, was überdies auch durch das gleichzeitige Vorkommen von Kochsalz im Salpeter bestätigt wird. Wenn Jod und Brom in Form von Jodiden und Bromiden vorhanden wäre, so müſste man annehmen, daſs das Meer nach der Bildung der Lager interveniert sei; das Vorkommen von Jodaten und Bromaten dagegen zeigt, daſs diese Intervention früher stattgefunden hat, und zwar bei der Nitrifikation selbst, so daſs dadurch gleichzeitig Stickstoff, Brom und Jod oxydiert wurden. Da nun durch SCHLOESING und MÜNTZ gezeigt worden ist, daſs die Nitrifikation sich auch bei Gegenwart von Meerwasser vollziehen kann, so muſs man schlieſsen, daſs bei der Nitrifikation jener Schichten in der That das Meer eine Rolle gespielt hat.

Hierdurch ist aber noch nicht erklärt, warum die Salpetersäure an Natron gebunden ist. Der Vf. hat gezeigt (**85**. 682), daſs die Salpetersäure, welche aus organischer Substanz bei Gegenwart von Kalk entsteht, sich im Moment ihrer Bildung mit letzterem verbindet. Ursprünglich muſs also Calciumnitrat entstanden sein. Indem letzteres mit Chlornatrium in Wechselwirkung tritt, erfolgt eine Wechselzersetzung, wodurch Natriumnitrat entsteht. In der That, wenn man ein Gemenge von Kochsalz und Calciumnitrat eindampft, so enthalten die Mutterlaugen Calciumnitrat und Calciumchlorid, und die krystallinischen Massen, welche sich ausgeschieden haben, enthalten ein Gemenge von Natriumnitrat und Natriumchlorid. Wenn man diesen Prozeſs nicht in einem Gefäſs vornimmt, sondern ihn sich bei Gegenwart von Ackerboden, vor Regen geschützt, vollziehen läſst, so findet man in den oberen Schichten krystallinische Anhäufungen, welche aus einem Gemenge von Kochsalz und Natriumnitrat bestehen, ganz ähnlich wie in den peruanischen Lagern. Die Drainagewässer enthalten dann Chlorcalcium.

Die Bildung des Natriumnitrats ist also das Resultat einer Wechselzersetzung zwischen Calciumnitrat und Kochsalz.

Es bleibt nun noch zu erklären übrig, warum die peruanischen Nitrate so häufig in sandigem oder kompaktem Boden angehäuft sind, in welchem die Nitrifikation schwierig ist. Die Untersuchungen des Vfs. haben ergeben, daſs man überall, wo die Nitrifikation noch in voller Aktivität ist, als Zeugen auf den organischen Ursprung derselben beträchtliche Mengen von Calciumphosphat findet. Wenn das Wasser dabei interveniert, so bleibt letzteres am Orte, und der Salpeter wird fortgespült, so daſs er an anderen Orten krystallisieren kann. Dieser Vorgang der Wegführung ist sehr häufig und vollzieht sich beständig unter unseren Augen; er ist z. B. die Ursache der Effloreszenzen, welche man so häufig an Mauern findet. In den Lagern, welche groſse Mengen von Nitrat enthalten, findet man kein Phosphat: daraus folgt, daſs der Salpeter sich nicht dort gebildet hat, sondern von anderswo herbeigeführt worden ist.

Alle diese Thatsachen führen den Vf. zu folgenden Schlüssen:

1. Die Salpeterlager in Peru sind durch Oxydation organischer stickstoffhaltiger Substanzen unter dem Einfluſs eines Nitrifikationsfermentes entstanden.

2. Das Meer oder vielmehr das Meerwasser flacher Sümpfe ist dabei in Mitwirkung getreten.

3. Das Natriumnitrat ist durch eine Wechselzersetzung zwischen dem ursprünglich gebildeten Calciumnitrat und dem Kochsalz entstanden.

4. Das Natriumnitrat hat sich nicht an den Stellen gebildet, wo es gegenwärtig liegt, sondern sich dort nur konzentriert, weil es die Ursprungsstätte seiner Bildung verlassen hat. (C. r. **101**. 1265—67 [14.*] Dez. 1885.)

R. B. Riggs, *Der Meteorit von Grand Rapids, Michigan.* Dieser Meteorit hatte folgende Zusammensetzung: Eisen 88,71 p. c., Nickel 10,69 p. c., Kupfer 0,07 p. c., Magnesium 0,02 p. c., Phosphor 0,26 p. c., Schwefel 0,03 p. c., Kohlenstoff (verbundener) 0,06 p. c., Graphit 0,07 p. c. (Amer. Journ. of Science (3.) **30**. 312.)

7. Analytische Chemie.

Loviton, *Neue Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte.* (Bull. Paris. **44**. 613 bis 617. 20. Dez. 1885.)

Kratschmer, *Über die Verwendbarkeit des bromsauren Natrons in der Maſsanalyse.* Durch die Einwirkung überschüssigen Broms auf heiſse Natronlauge erhält man bei geeigneter Konzentration der sich abkühlenden Lösung stark glänzende Krystalle in Tetra-

edern und deren Kombinationen. Diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und bestehen aus bromsaurem Natron (BrO_3Na). (RAMMELSBERG). Sie sind leicht durch Umkrystallisieren aus Wasser von etwaigen Spuren von Chlor, welches das zu ihrer Darstellung verwendete Brom oder Natronhydrat enthielt, vollständig zu befreien und lassen sich, zu feinem Pulver zerrieben, ohne Zersetzung bei Temperaturen bis zu mindestens 180° trocknen. Dieses Salz macht bei Gegenwart einer Mineralsäure aus Jodkalium — vorausgesetzt, daſs letzteres in genügender Menge in Lösung ist — genau die seinem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge Jod frei, wie der Vf. durch Beleganalysen zeigt.

Wie besondere Versuche lehrten, liefert der Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure in verdünntem Zustande gleiche Resultate.

Demnach ist das bromsaure Natron geeignet, das Jod in Substanz in der Maſsanalyse zu ersetzen. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 546—48.)

K. Mays, *Notiz über eine bequeme Bereitungsweise des neutralen Lackmuspapiers.* Der Vf. benutzt hierzu die Dialyse und giebt folgende Vorschrift: 100 g Lackmus werden ohne vorgängiges Pulverisieren mit 700 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, abgegossen, der Rückstand nochmals mit 300 ccm Wasser aufgekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten läſst man 1—2 Tage absitzen, säuert dann mit Salzsäure an und dialysiert gegen strömendes Wasser. Nach 3—4 Tagen ist die Flüssigkeit neutral; man thut jedoch besser, im ganzen 8 Tage zu dialysieren. Mit dieser Lösung imprägniertes Filtrierpapier ist sehr empfindlich. Die Dialyse geschieht in der von KÜHNE eingeführten Weise durch „künstliche Därme" von C. BRANDEGGER in Ellwangen. (Verh. d. naturh. Vereins zu Heidelberg; [N. F.] **23.** Heft 4; Med. C. Bl. **3.** 796.)

E. Nienstädten und **M. Ballo,** *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* Die Vff. bestimmen den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft mit einer Lösung von Kali oder Natron, welche Chlorbarium und Phenolphtaleïn als Indikator enthält. Die Flasche *f* (Fig. 1) hat einen Inhalt von 100—500 ccm, die Bürette *b* faſst 10—50 ccm. In dem Wulste *u* der Flasche *f* sind zur Anbringung des Bayonetverschlusses *l* Ausschnitte vorgesehen. Über das Rohrstück *m* wird die Kapsel *g* gestülpt, welche eine zur Führung des Rohrstempels *r* dienende geschützte Hülse *h* trägt. Bei der Untersuchung entfernt man die Kautschukkappe *o* des Trichters *t* und füllt durch das Rohr *r* eine mit einer geringen Menge Chlorbarium versetzte und mit Phenolphtaleïn rot gefärbte Kali- oder Natronlösung in die Bürette bis zum Nullpunkte. Dann zwingt man die zu untersuchende Luft am besten dadurch in die Flasche einzutreten, daſs man dieselbe voll Wasser gieſst und dieses in den Raum, dessen Luft untersucht werden soll, wieder ausschüttet. Nun setzt man Deckel *l* wieder auf, zieht die Röhre *r* etwas in die Höhe und drückt leise am Kugelventile *v* des Schlauches *s*, um die Luft durch die Rohre *c* und c_1 von *f* nach *b* treten zu lassen, so daſs die Alkalilösung ausflieſsen kann. Sind 5 ccm ausgeflossen, so drückt man den Stempel *r* gut hinab, wodurch die Öffnung *a* wieder verschlossen wird, schüttelt nun die Flasche zwei bis drei Minuten, indem man von Zeit zu Zeit nachsieht, ob eine Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat oder nicht. Im letzteren Falle ist die Luft genügend rein, im ersteren Falle aber unrein. Die Absorptionsflüssigkeit hat nämlich eine solche Verdünnung, daſs 5 ccm derselben dem normalen Kohlensäuregehalte der Luft entsprechen. Läſst man nun weitere 5 ccm Absorptionsflüssigkeit einflieſsen, schüttelt wieder zwei bis drei Minuten, und es erfolgt

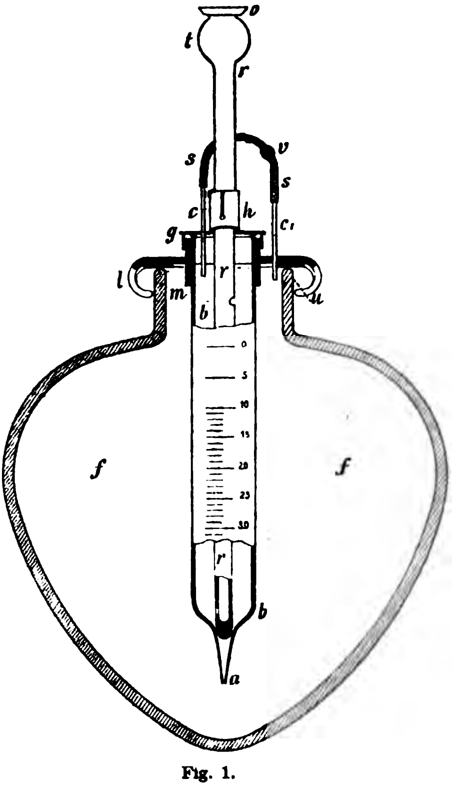


Fig. 1.

keine Entfärbung, so enthält die Luft weniger als das Doppelte des Normalgehaltes; erfolgt aber Entfärbung, so beträgt der Kohlensäuregehalt mehr als das Doppelte des Normalen. Will man nun den Gehalt genau erfahren, so wiederholt man diese Versuche zunächst mit 5 zu 5 ccm, dann aber kubikzentimeterweise. — Entspricht 1 ccm der Maßflüssigkeit 1 ccm Kohlensäure in 10000 ccm Luft, so ist der Kohlensäuregehalt x = 111,6 ma : v, wobei m die Anzahl der Kubikzentimeter Zehnteloxalsäure bedeutet, welche zur Sättigung von 100 ccm der Absorptionsflüssigkeit notwendig waren; v ist das Volum der Flasche, a die Anzahl der beim Versuche verbrauchten Kubikzentimeter der Absorptionsflüssigkeit. (D. P.; Pol. Journ. **258.** 182.)

F. A. Gooch, *Eine Methode der Filtration unter Verwendung eines leicht löslichen und leicht flüchtigen Filters.* Handelt es sich bei der Analyse darum, Niederschläge von dem Filter herunter zu waschen, oder einen gemischten Präzipitat durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel in seine Bestandteile zu zerlegen, so eignet sich als Filtermaterial sehr gut das Anthracen. Dasselbe löst sich leicht in Benzol, Äther, siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, welche auf die meisten gewöhnlich erhaltenen Niederschläge ohne Wirkung sind, und wird von Wasser, Salzlösungen, Alkalien und Säuren (ausgenommen konzentrierte Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure) nicht angegriffen. Man bereitet das Filter derart, daſs das Anthracen mit Wasser aufgeschlämmt und die Emulsion in einem siebartig durchlöcherten Tiegel zum Absetzen gebracht wird, wobei sich ähnlich, wie beim Absetzen von Asbest, eine Filterschicht bildet. Um ein solches Filter noch dichter zu machen, löst man das Anthracen in Alkohol auf, fällt es aus dieser Lösung durch Wasserzusatz und gieſst diese Fällung auf das poröse Filter. Um nach dem Filtrieren den Niederschlag zu erhalten, kann man das Anthracen entweder lösen oder durch gelindes Glühen verflüchtigen. (Amer. Chem. Journ. **7.** 87—90.)

E. Fred. Wood, *Über eine Modifikation der Molybdänmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Stahl.* (Chem. N. **52.** 279—80. 4. Dez. 1885.)

K. Thümmel, *Über Quecksilberoxychloride und -oxybromide und ihre Beziehung zur Biltz'schen Prüfungsmethode der Alkalidicarbonate.* (Arch. Pharm. [3.] **23.** 918—37 und 953—73. Dez. 1885. Breslau.)

O. Knöfler, *Zur volumetrischen Bestimmung der Erdalkalien und der gebundenen Schwefelsäure.* Der Vf. fällt die neutrale, siedend heiſse Lösung der Erdalkalien mit Natriumcarbonat, ohne einen gröſseren Überschuſs zu verwenden, als bis zur schwach alkalischen Reaktion. Dadurch wird das Filtrieren sehr vereinfacht, indem man nicht lange auszuwaschen braucht. Als Indikator wird Phenolphtaleïn-Methylorange benutzt. Der Carbonatniederschlag wird dann mit Salpetersäure titriert. Nähere Angaben über die Ausführung der Methode sind im Original zu finden, ebenso auch die Methode, welche man anwendet, wenn man die drei alkalischen Erden nebeneinander zu bestimmen hat. Auch für gebundene Schwefelsäure ist die Methode anwendbar. (Lieb. Ann. **230.** 345—367. Okt. 1885. Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.)

N. Kowalewsky, *Essigsaures Uranoxyd (essigsaures Uranyl), ein Reagens auf Albuminstoffe.* Dieses Reagens giebt mit gelösten Albuminsubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur unter gewissen Umständen einen charakteristischen Niederschlag, dessen Eigenschaften der Vf. im Original näher beschreibt. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 551—56. Nov. 1885. Kasan.)

F. Schaffer, *Über Trockenbeerweine.* (Ztschr. anal. Chem. **24.** 559—61. Dez. [Juni] 1885. Bern.)

A. Hilger, *Über die Erkennung von Mutterkorn in Mehlsorten.* Die Frage des Nachweises von Mutterkorn im Mehle auf chemischem Wege hat die Sachverständigen schon seit fast 30 Jahren beschäftigt. Im groſsen und ganzen sind die einzelnen Vorschläge dahin gerichtet, einerseits die Fähigkeit des Mutterkornes, bei Einwirkung angesäuerten Alkoholes, Äthers, Essigäthers, Methylalkoholes etc. diesen Flüssigkeiten eine rötliche bis violette Färbung zu liefern, die bei Einwirkung von Alkalien tief rotbraun bis violett wird, andererseits die schon lange gemachte Beobachtung zu verwerten, daſs Mutterkorn beim Übergieſsen mit Kalilauge Trimethylamin liefert, weiter die Fähigkeit des Boraxes, den Mutterkornfarbstoff zu lösen, zu benutzen, endlich auch die charakteristischen Absorptionsstreifen der sauren oder alkalischen, alkoholischen oder ätherischen gefärbten Mutterkornauszüge als maſsgebend hinzustellen.

Des Vfs. Beobachtungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Mehluntersuchungen führten ihn wiederholt zur Prüfung, speziell vergleichenden Prüfung der einzelnen Vorschläge, vor allem des Palm'schen Vorschlages der spektroskopischen Prüfung (**83.** 632) im Vergleiche mit der Methode von E. Hoffmann (**79.** 183), welche bisher immer als die zweckmäſsigste und empfindlichste erkannt worden war. In betreff der Palm'schen

Methode gehen seine Erfahrungen dahin, dafs die Ausführung dieser Methode durch die schwere Filtrierbarkeit der Niederschläge zeitraubend wird und die Empfindlichkeit des Nachweises sich so gestaltet, dafs im höchsten Falle 0,05 p. c. Mutterkorn im Mehle auf diese Weise nachgewiesen werden kann. Ebenso verhält es sich bezüglich der Empfindlichkeit mit den spektralanalytischen Methoden, welche nach des Vfs. Erfahrung nicht gestatten, mehr als 0,5 p. c. Mutterkorn mit Sicherheit nachzuweisen. Dazu kommt noch, dafs der auf spektralanalytischem Gebiete nicht Geübte auch nicht in der Lage sein wird, diesen Prozentsatz zu erkennen. Besonders waren es zahlreiche Versuche mit Mischungen von Mehl mit Mutterkorn (1 p. c., 0,1 p. c., 0,001 p. c., 0,005 p. c.), bei welchen die einzelnen Methoden versucht wurden, welche zum Resultate führten, dafs die Methode von E. HOFFMANN wegen ihrer Einfachheit, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit bei richtiger Durchführung unstreitig den Vorzug verdient. Mittels dieser Methode können 0,01 p. c. (bis 0,005) Mutterkorn mit aller Sicherheit nachgewiesen werden. Nicht blofs diese absichtlichen Mischungen von Mehl mit Mutterkorn waren es, welche die Brauchbarkeit der HOFFMANN'schen Methode dokumentierten, sondern auch viele Fälle, bei welchen in Mehlsorten des Handels Mutterkorn als Beimengung vorhanden war. Die Ausführung war stets folgende:

10 g Mehl werden mit 20 g Äther, dem 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt sind, mehrere Stunden (bis einen Tag) in einem verschlossenen Kölbchen oder Reagensglase bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird filtriert, durch Auswaschen mit Äther wieder auf 20 g gebracht und hierauf mit 10—15 Tropfen einer in der Kälte gesättigten wässerigen Lösung von doppeltkohlensaurem Natron versetzt. Nach wiederholtem Umschütteln tritt der Mutterkornfarbstoff mit schwach violetter, bis tief rotvioletter Farbe in die wässerige Lösung ein und wird deutlich sichtbar. Bei diesen Versuchen wurde die weitere Erfahrung gemacht, dafs die Extraktion des Mehles mit dem schwefelsäurehaltigen Äther noch rascher und vollständiger gelingt, wenn man die Mehlprobe zuerst mit einigen Tropfen Kalilauge befeuchtet (20 p. c.), 10 Minuten aufquellen läfst und hierauf die Extraktion vornimmt, wobei man selbstverständlich zum Zwecke der Beseitigung des Alkalis die Säuremenge etwas vermehrt.

Bei den erwähnten Versuchen war auch die Aufmerksamkeit auf den mikroskopischen Nachweis gerichtet, und zwar in Mehlsorten mit 0,1, 0,01 und 0,001 p. c. Mutterkorn. Der direkte Nachweis gelingt hier kaum mit Sicherheit, dagegen nach Verzuckerung der Stärke des Mehles mittels Malzauszug nach dem Vorschlage von CH. STEENBUSCH (Ber. Chem. Ges. **16**. 2449) gelang es, in dem hierbei gebliebenen Rückstande mit 0,1 und 0,01 p. c. Mutterkorn mit aller Schärfe das charakteristische, feinmaschige, unregelmäfsige Hyphengewebe des Mutterkornes nachzuweisen. Vorzügliche Dienste leistet hier die Cellulosereaktion mit Jod und konzentrierter Schwefelsäure. Die Pilzcellulose, auch demnach die Cellulose des Mutterkornes wird bei diesen Reagenzien nicht blau, sondern gelbbraun gefärbt. Bei diesen mikroskopischen Prüfungen wurde folgendermafsen verfahren: Zunächst wurde eine Diastaselösung in der Weise hergestellt, dafs 50 g gröblich zerkleinertes Malz mit 500 ccm Wasser ca. zwei Stunden bei 30—45° C. digeriert und hierauf dieser Auszug filtriert wurde. 2 g des zu prüfenden Mehles wurden zunächst mit siedendem Wasser verkleistert, mit 100 ccm des Malzauszuges übergossen, 2—4 Stunden bei 40—50° C. digeriert und hierauf noch einige Zeit (bis zwölf Stunden) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Behandlung wurde diese Flüssigkeit filtriert, und der hierbei erhaltene Rückstand der mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Diese Rückstände, obgleich dieselben noch das Gewebe des Mutterkornes erkennen liefsen, gaben jedoch die HOFFMANN'sche Reaktion nicht mehr, jedenfalls nur deshalb, weil der Farbstoff des Mutterkornes durch die erwähnte Behandlung eine Extraktion und auch Veränderung erfahren hat.

Auf die Unzuverlässigkeit der Kalilauge zur Erkennung des Mutterkornes im Mehle haben andere, unter anderem POHL, hingewiesen, und zwar mit Recht, da durch Lagern, beginnende Fäulnis verändertes Mehl den Trimethylamingeruch ebenfalls zeigen kann. (Arch. Pharm. [3.] **23**. 828—32. Ende Nov. 1885. Erlangen.)

P. Cazeneuve, *Über das Sulfofuchsin in den Weinen.* Nach Besprechung der Methoden von GIRARD und BELLIER empfiehlt der Vf. folgende. 50 ccm des verdächtigen Weines werden mit 50 g Mangansuperoxyd fünf Minuten geschüttelt, filtriert und das Filtrat angesäuert. Alle natürlichen oder mit Pflanzenfarbstoffen gefärbten Weine, selbst diejenigen, welche mit Azofarbstoffen oder gewöhnlichem Fuchsin versetzt sind, werden bei dieser Behandlung farblos oder schwach gelblich. Dagegen bleiben die mit Sulfofuchsin gefärbten unverändert. Selbst die geringste Spur des letzteren kann man durch dieses Verfahren nachweisen. (Bull. Paris. **44**. 611—16.)

Oechsner de Koninck, *Nachweis und Bestimmung der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.* (Bull. Paris. **44.** 617—23. 20. Dez. [Nov.] 1885. Paris.)

E. Röse, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Fuselöl.* Vortrag, gehalten in der vierten Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg. (Pharm. Centralh. **27.** 5—9.)

William Fox und **J. A. Wanklyn,** *Bestimmung des Glycerins.* Die Methode beruht darauf, daſs das Glycerin in starker alkoholischer Lösung durch Permanganat zu Oxalsäure oxydiert wird nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + O_6 = C_2H_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Die Oxalsäure wird durch Kalk bestimmt und auf Glycerin berechnet.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt.

Die wässerige Lösung des Glycerins (welche nicht mehr als 0,25 g $C_3H_8O_3$ enthalten darf) wird durch Zusatz von 5,0 g festem, kaustischem Kali stark alkalisch gemacht und allmählich mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die rote Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet. Man erhizt nun eine halbe Stunde lang zum Sieden und zersetzt das überschüssige Kaliumpermanganat durch schweflige Säure, entweder in Lösung oder als Gas. Die farblose Flüssigkeit wird von dem gebildeten Manganperoxyd abfiltriert, mit Essigsäure stark sauer gemacht und zum Sieden erhitzt. Hierauf fügt man ein Calciumsalz hinzu und sammelt das gefällte Kaliumoxalat nach dem Auswaschen auf einem Filter. Da der Niederschlag nicht aus reinem Kaliumoxalat besteht, so bestimmt der Vf. die Oxalsäure durch Titrieren mit Normalpermanganatlösung in bekannter Weise. (Chem. N. **53.** 15. [8.] Jan. London Chem. Soc.)

M. A. J. Swaving, *Kritische Studien über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden.* Nachdem der Vf. ausführlich die zahlreichen Methoden kritisch beleuchtet hat, welche man zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den Chinarinden in Vorschlag gebracht hat, kommt er auf Grund seiner vergleichenden experimentellen Versuche zu dem Schlusse, daſs die von De Vrij modifizierte Prollius'sche Methode vor allen anderen den Vorzug verdient (**82.** 522). Da dieselbe jedoch auch noch manche Schwierigkeiten bietet, so empfiehlt Vf. in zweiter Linie das von Flückiger angegebene Verfahren.

Das Ligroin, Benzin, Xylol, Petroleum etc. sind im Verein mit Alkohol oder Ätheralkohol behufs Extraktion farbloser Chininalkaloide zwar sehr brauchbar; den Extraktionsrückstand nimmt man mit Salzsäure auf und fällt die Lösung mit Pottasche. Allein es zeigte sich, daſs es nicht möglich war, mittels obiger Extraktionsflüssigkeiten die Alkaloide quantitativ zu gewinnen. Versuche mit den reinen Chinaalkaloiden zeigten, daſs sich dieselben im Petroleum sehr leicht lösen. Wenn man dasselbe trotzdem nicht zur Extraktion der Alkaloide behufs ihrer quantitativen Bestimmung anwenden kann, so liegt dies in der gleichzeitigen Anwesenheit von in Petroleum unlöslichen Stoffen (wie Farbstoffe, Harze), welche den quantitativen Übergang der Alkaloide in das Lösungsmittel verhindern. Die Anwendung des Xylols giebt keine befriedigenden Resultate; dasselbe kann aber zur Trennung der Basen von den fremden Stoffen benutzt werden. Xylol löst in der Kälte sehr wenig Cinchonin und Cinchonidin, wogegen in der Wärme letzteres Alkaloid sich sehr leicht auflöst. Die Lösungsversuche mit Xylol führten zu nachstehenden Resultaten:

1	Teil	Chinin	löst	sich	bei	15°	C.	in	909	Teilen	Xylol
1	„	„	„	„	„	138°	„	„	155	„	„
1	„	Cinchonin	„	„	„	15°	„	„	7407	„	„
1	„	„	„	„	„	138°	„	„	170	„	„
1	„	Chinidin	„	„	„	15°	„	„	211	„	„
1	„	„	„	„	„	138°	„	„	8	„	„
1	„	Cinchonidin	„	„	„	15°	„	„	2222	„	„
1	„	„	„	„	„	138°	„	„	7,8	„	„

Vf. verfährt bei der Bestimmung der Alkaloide folgendermaſsen: 10 g der fein gepulverten Chinarinde werden nach dem Verfahren von Prollius extrahiert, und das gewogene Extrakt wird behufs Vertreibung des Äthers destilliert. Man setzt darauf 100 ccm Xylol hinzu und destilliert wiederum, um den Alkohol vollkommen zu vertreiben. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) oder Schwefelsäure (1 : 12) ausgeschüttelt, die sauren Lösungen getrennt, filtriert und mit Kaliumcarbonat gefällt. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht und trocknet denselben über konzentrierter Schwefelsäure oder bei mäſsiger Temperatur bis zur Gewichtskonstanz.

Vf. hat auch das Reagens von Mayer (13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jod-

kalium im Liter) auf seine Empfindlichkeit den Chinaalkaloiden gegenüber geprüft: 1 ccm des Reagens giebt an:

0,0106 g Chinin,
0,0092 „ Chinidin,
0,0079 „ Cinchonin und
0,0091 „ Cinchonidin.

Der Niederschlag, welchen eine $^1/_{10}$ Normaljodlösung (in Jodkalium) in den Lösungen der neutralen Sulfate erzeugt, enthält beim:

Chinin	76,42 p. c.	Jod	Cinchonin	73,94 p. c.	Jod
	23,58 „	Chinin		21,05 „	Cinchonin
Chinidin	73,95 „	Jod	Cinchonidin	74,08 „	Jod
	26,06 „	Chinidin		25,92 „	Cinchonidin.

(Inaug. Dissertat. Erlangen 1885.)

8. Technische Chemie.

W. Gyssling, *Speisewasser, Kesselstein und Kesselsteinmittel.* (Mit gütiger Erlaubnis des Herrn Direktors W. Gyssling den Lesern des Centralblattes mitgeteilt.)

A. **Kesselstein.** I. Wesen und Arten des Kesselsteins. — 1. Kesselsteinfreies Wasser kommt in der Natur selten vor; dagegen enthält das kondensierte, durch Abkühlung aus Dampf entstandene Wasser keinen Kesselstein.

2. Der Kesselstein ist dem Speisewasser teils mechanisch beigemengt (Sand, fein zerteilter Thon u. dergl. in trübem Wasser), teils in demselben vollständig aufgelöst (klares Wasser aus Brunnen etc.).

3. Die hauptsächlichsten Kesselsteinbildner sind: Kalk, Gips und Magnesia, welche mehr oder weniger fast in jedem Speisewasser gleichzeitig vorkommen.

4. Die Menge des in einem bestimmten Speisewasser enthaltenen Kesselsteins ist nicht immer gleich grofs, sondern wechselt in der Regel mit der Witterung.

5. Die im Wasser aufgelösten Kesselsteinbildner werden beim Erwärmen und Verdampfen des Wassers teils in Pulverform ausgeschieden und als Schlamm niedergeschlagen, teils setzen sie sich an den heifsen Kesselwandungen als fester Kesselstein an, dessen Bildung durch den Gipsgehalt des Wassers befördert wird.

6. Eine besondere Form des Kesselsteins bilden die Kesselsteinkuchen. Diese entstehen in manchen Kesseln, wenn die feste Steinschicht durch teilweise Abkühlung des Kessels (über Nacht oder während der Sonn- und Feiertage (in Form von Splittern und Scherben abspringt, welche sich gewöhnlich auf der Feuerplatte sammeln und hier zu mehr oder weniger grofsen, meist sehr gefährlichen Klumpen zusammenbacken.

II. Schädliche Wirkungen des Kesselsteins. Der Kesselstein verursacht dem Kesselbesitzer eine Reihe von Unannehmlichkeiten und Kosten, und zwar durch die Notwendigkeit der Reinigung der Kessel, resp. des Speisewassers, durch Reparaturen, die er verursacht, durch Betriebsstörungen und Wärme-, d. h. Brennmaterialverluste, welche beim Anheizen, Ablassen und durch die beim Reinigen oder Reparieren notwendige Auskühlung der Kessel entstehen. Aufserdem kann der Kesselstein Explosionen verursachen und deren Entstehung befördern.

2. Die schlimmste Wirkung des Kesselsteins besteht darin, dafs er durch den Widerstand, den er dem Durchgang der Wärme entgegensetzt, eine schädliche Überhitzung der von ihm bedeckten Kesselwandung verursachen kann.

3. Diese Überhitzung wird sowohl durch feste Steinschichten, Kesselsteinkuchen, als auch durch Schlammablagerungen bewirkt.

4. Die durch Stein und Schlamm verursachte Überhitzung der Kesselwandung führt zu Undichtheiten an Stemmfugen, Nieten, Stehbolzen, Heizröhren etc., und befördert die Entstehung der Nietlochrisse und Rohrwandbrüche.

5. Sie verursacht in der Nähe des Feuerherdes (an Feuerplatten und Feuerbüchsen) Ausbauchungen und Einbeulungen mit Aufreifsen der Kesselwandung, womit nicht selten Explosionen verknüpft sind.

6. Ferner vermehren Stein und Schlamm durch Überhitzung die ungleiche Ausdehnung der Kesselwandung und befördern hierdurch (abgesehen von der allmählichen Schwächung des Kessels) die plötzliche Entstehung von Rissen, namentlich der so gefährlichen Risse durch die Nietlochreihen, welche häufig zu Explosionen führen.

7. Kesselstein und Schlamm verstopfen Speiserohre (namentlich deren Mündung), Wasserstands- und Manometerrohre etc., befördern das Undichtwerden der Hähne und Ventile und können sogar mit dem Dampfe in die Dampfmaschine übergeführt werden, wo sie die Abnützung der Schieber, Kolben und Cylinder vermehren.

III. Bekämpfung des Kesselsteins. Man bekämpft den Kesselstein und seine schädlichen Wirkungen: durch richtige Wahl des Speisewassers und Kesselsystems, durch Reinigung des Speisewassers, durch Reinigung des Kessels.

a. *Wahl des Speisewassers und Kesselsystems.* 1. Hat man die Wahl zwischen verschiedenartigen Wässern (Brunnen-, Leitungs- und fließendem Wasser etc.), so wird man durch chemische Untersuchung dasjenige bestimmen und wählen, welches am wenigsten Kesselsteinbildner und andere schädliche Bestandteile enthält.

2. Hat man verschiedenartige Wässer zur Verfügung, so ist es gegen Kesselsteinbildung und Anfressen der Kessel mitunter nützlich, die Wässer zu mischen oder sie abwechselnd in den Kessel zu speisen.

3. Mit besonderer Sorgfalt ist alles kondensierte Wasser (weil es kesselsteinfrei ist) zu sammeln und zur Speisung des Kessels zu verwenden.

4. Muſs man stark steinhaltiges Wasser ungereinigt zur Speisung verwenden, so wähle man ein Kesselsystem, das innen befahren und an allen Stellen von Stein bequem und gründlich gereinigt werden kann.

Kessel mit engen Zwischenräumen im Innern, wie z. B. Röhrenkessel u. dgl. sind, sofern man nicht an andere Rücksichten gebunden ist, nur bei möglichst steinfreiem oder gereinigtem Wasser zu wählen.

5. Wenn es die Kesselkonstruktion irgenwie gestattet, ist es sehr nützlich, an Stellen, wo sich der Kesselstein als Pulver und Schlamm voraussichtlich oder erfahrungsmäſsig absetzt, Schlammsäcke, Schlammfänger oder dergl. anzubringen, wie überhaupt der Einrichtung und Instandhaltung der zum Ausblasen des Schlammes dienenden Vorrichtungen ein ganz besonderes Augenmerk zu widmen ist.

6. Da viele Speisewässer schon durch Erwärmung (ohne Sieden) einen namhaften Teil ihres Kesselsteins absetzen, so ist es sehr nützlich, die Kesselanlage mit einem Vorwärmer zu vervollständigen, in welchem das Speisewasser bevor es in den Kessel gelangt, durch Abdampf oder abziehende Heizgase möglichst heiſs vorgewärmt wird.

b. *Reinigung des Speisewassers.* 1. Das beste Mittel zur Verhütung des Kesselsteins ist die Wasserreinigung, welche darin besteht, daſs man den Kesselstein aus dem Speisewasser entfernt, bevor dieses in den Kessel gelangt.

2. Eine sehr einfache und bewährte Art der Wasserreinigung ist diejenige mittels Soda (oder Ätznatron) und Ätzkalk.

3. Um zu erfahren, ob und wie ein Speisewasser mit Vorteil gereinigt werden kann, ist es nötig, eine Probe des letzteren chemisch zu untersuchen. Dazu sind zwei bis drei Liter Speisewasser in absolut reinen, starken und wohl verschlossenen Gefäſsen (Flaschen, Krügen etc.) an unser Bureau zu senden.

c. *Reinigung des Kessels.* Die Reinigung des Kessels geschieht: durch Ausklopfen, Ausbohren etc. der festen Steinschichten, durch teilweises oder gänzliches Ausblasen, Auswaschen und Ausspritzen des Schlammes; mittelbar durch Zusätze zum Kesselwasser, welche den Kesselstein in Lösung oder Schlammform erhalten und damit zur Beseitigung durch Ausblasen etc. geeignet machen.

1. Die festen Steinschichten sind mit geeigneten Werkzeugen gründlich zu entfernen (s. Nr. 23 der „Betriebsregeln").

2. Um das Ablösen des festen Kesselsteins zu erleichtern, können sehr dünne Anstriche oder vielmehr Einreibungen mit geeigneten Substanzen angewendet werden. Welche Substanzen, in welchen Fällen und in welcher Art dieselben anzuwenden sind, darüber geben wir auf Wunsch spezielle Anleitung.

3. Da sich der Kesselstein häufig in Pulver- oder Schlammform ausscheidet, so ist es sehr zweckmäſsig, den Schlamm aus dem Kessel zu entfernen, bevor er sich als Stein festbrennt. Diesem Zwecke dient das teilweise Ausblasen oder gänzliche Ablassen des Kessels; ersteres ein- oder mehrmal des Tages zu geeigneter Zeit (s. Nr. 18 und 19 der „Betriebsregeln für Dampfkessel").

4. Einen gänzlich zu leerenden Kessel läſst man am besten samt Mauerwerk vollständig erkalten, ehe sein Wasser abgelassen wird. Hierdurch verhütet man, daſs der Schlamm sich als Stein festbrennt.

5. Will man zu diesem Zwecke das Erkalten des Kessels ohne Gefahr für letzteren beschleunigen, so muſs man von oben so viel kaltes Wasser in den Kessel zuführen, als unten durch den Ablaſshahn abläuft, und zwar so lange, bis vollständige Erkaltung eingetreten ist.

6. Um den Kesselstein in Lösung und Schlammform zu erhalten (was namentlich bei den sub IV. 5. erwähnten Kesseln der Fall rätlich ist), kann in den meisten Fällen ein Zusatz von Soda oder Ätznatron zum Kesselwasser mit Vorteil angewendet werden.

7. Um Art und Menge dieses Zusatzes mit Sicherheit zu bestimmen, ist es nötig, das Speisewasser chemisch zu untersuchen.

UNIVERSITY CALIFORNIA

In welcher Weise der Zusatz vorzunehmen, und wie weiter zu verfahren ist, darüber geben wir auf Wunsch spezielle Anleitung.

IV. Reinigungsfristen. 1. Wie oft ein Kessel von Stein und Schlamm gereinigt werden mufs, ist teils von der Güte und Menge des verdampften Wassers, teils von der Kesselkonstruktion abhängig und wird am besten auf dem Wege der Erfahrung bestimmt.

2. Dünne Steinschichten, und zwar bis zu der Dicke einer Eierschale auf den dem Feuerherde zunächst liegenden Blechen und bis zu $1^1/_2$ mm Dicke auf den vom Feuerherde entfernteren Teilen der Kesselwandung sind nicht nachteilig. Sie pflegen sogar oft nützlich zu wirken, indem sie die Kesselwandung vor dem Einflusse schädlicher Bestandteile des Speisewassers schützen.

3. Ist der Stein stärker, wie vorstehend angegeben, so empfiehlt es sich, denselben zu entfernen. In dringlichen Fällen genügt es, die dem Feuerherde zunächst liegenden Teile der Kesselwandung von Stein und Schlamm zu reinigen.

4. Pflegen sich Kesselsteinkuchen und Schlammhaufen auf der über dem Feuer befindlichen Kesselwandung abzulagern, so ist es nötig, dieselben längstens alle vierzehn Tage zu entfernen, widrigenfalls die unter II. 5. genannten Schäden und Gefahren eintreten.

5. Kessel mit engen Zwischenräumen im Innern, z. B. Röhren- und Lokomobilkessel müssen besonders zeitig und sorgfältig gereinigt werden.

6. Wird ein Kessel mit einem Speisewasser, dessen Eigenschaften nicht näher bekannt sind, zum ersten Male in Betrieb gesetzt, so ist es rätlich, denselben schon nach zwei- bis vierwöchentlichem Betriebe abzulassen und nachzusehen, wie viel, in welcher Form und an welchen Stellen sich Stein und Schlamm abgesetzt haben.

Das Gleiche gilt für jeden neuen Kessel, oder wenn die Betriebsweise eines Kessels geändert wird.

B. Fettige Bestandteile. 1. Das Speisewasser führt in der Regel fettige Teile mit sich, wenn es durch direkte Berührung mit dem Abdampfe einer Dampfmaschine, deren Cylinder und Schieber mit Pflanzenölen oder Tierfetten — Olivenöl, Rüböl, Talg etc. geschmiert werden, vorgewärmt worden ist, oder wenn das abfliefsende Einspritzwasser einer derartig geschmierten Kondensationsdampfmaschine zum Speisen des Kessels benutzt wird.

2. Solche fettige Speisewässer sind mit Vorsicht zu verwenden, weil das Fett mit pulverförmigem aus Kalk oder Magnesia bestehendem Kesselstein eine seifenartige schwammige Masse bilden kann, welche sich auf den Blechen fest anhängt und leicht eine Überhitzung der Kesselwandung verursacht (s. II. 2.—5.).

3. Ferner bilden sich im Kessel aus Ölen und Fetten sogen. Fettsäuren, welche die Kesselwandung an verschiedenen Stellen, namentlich aber in der Höhe der Wasserlinie stark anzufressen pflegen.

4. Abhilfe erfolgt, wenn man zur Schmierung des Dampfcylinders und der Schieber gutes Mineralöl verwendet, oder wenn man das Wasser vor seiner Speisung durch Filter und dergl. von seinem Fette befreit. Ein Zusatz von Soda hebt zwar die schädliche Wirkung des Fettes auf, kann jedoch starkes Schäumen und Überkochen des Kesselwassers verursachen.

C. Ätzende Bestandteile. 1. Manche Speisewässer, namentlich solche, die aus Bergwerken, Torfmooren, chemischen Fabriken u. dgl. kommen, enthalten freie Säuren, welche die Kesselwandung angreifen und verzehren.

2. Solche schädliche Wirkungen auf die Kesselwandungen können auch entstehen durch verschiedene Salze, welche die meisten Speisewässer mehr oder weniger enthalten, z. B. durch Chlormagnesium.

3. Speisewässer aus sehr tiefen Brunnen und Sammelstellen, oder aus Brunnen und Sammelstellen, in deren Nähe mit Chemikalien gearbeitet wird, oder Düngerhaufen, Kloaken und dergl. sich befinden, enthalten gleichfalls nicht selten ätzende Bestandteile, welche auf die Kesselwandung zerstörend wirken.

4. Das beste Mittel gegen die ätzenden Bestandteile des Speisewassers ist ein entsprechender Zusatz von Soda.

D. Luft und andere Gase. 1. Jedes Speisewasser enthält mehr oder weniger Luft, welche, wenn das Wasser zum Sieden kommt, ausgetrieben wird und mit dem Dampfe aus dem Kessel abzieht.

2. Findet die ausgetriebene Luft keinen freien Abzug, so bildet sie an den hindernden Stellen, z. B. im Scheitel der Unterkessel (Vorwärmer) an den entgegenstehenden Blechwechseln Blasen (Luftsäcke, Luftpelze), welche das Rosten und Zerstören der Kesselwandung an den betreffenden Stellen verursachen.

3. An den Kesselteilen, in welchen das Wasser nicht zum Sieden kommt, sondern nur vorgewärmt wird, z. B. in den meisten Unterkesseln (Vorwärmern) pflegt sich die im Wasser enthaltene Luft in Form von Bläschen an der Kesselwandung festzuhängen.

4. Diese Luftbläschen veranlassen in der Regel die pockenartige Zerfressung der

Kesselwandung, welche besonders dann eintritt, wenn sich das Wasser nur langsam in den Kesselkörpern fortbewegt und mehr oder weniger kalt gespeist wird.

5. Auch andere Gase, namentlich Kohlensäure, pflegen in dem Speisewasser vorzukommen und verursachen ganz ähnliche Erscheinungen und Zerstörungen an der Kesselwandung wie die Luft.

6. Mittel gegen die schädliche Wirkung der Luft etc. sind:

a. Entsprechende Konstruktion und Aufstellung des Kessels, so daſs die Luftblasen völlig unbehindert in den Dampfraum abziehen können, resp. nachträgliche Anbringung von Luftabzugsrohren.

b. Einrichtung lebhafter Zirkulation des Wassers im Kessel unter Vermeidung zu weiter Unter- oder Nebenkessel (Vorwärmer).

c. Entfernung der Luft etc. aus dem Wasser, bevor dieses verspeist wird, durch möglichst starke Erwärmung in offenen Gefäſsen.

d. Verlegung der Speiserohrmündung in den Dampfraum, resp. in den verdampfenden Wasserspiegel.

e. Man vermeide alles, was dem Wasser Luft etc. zuführen kann, z. B. die Regulierung der Speisewassermenge durch Lufthähne.

Kesselsteinmittel. 1. Alle Geheimmittel zur Verhütung des Kesselsteins sind verwerflich.

2. Solche Geheimmittel beruhen entweder ganz auf Unsinn und Schwindel, oder sie enthalten einen oder den anderen nützlich wirkenden Bestandteil (gewöhnlich Soda oder Ätznatron), der jedoch mit Farben und gänzlich nutzlosen, selbst schädlichen Stoffen versetzt oder vielmehr verunreinigt ist.

3. Diese Zuthaten, sowie die Taufe des Mittels mit einem anlockenden oder fremdartig und geheimnisvoll klingenden Namen haben lediglich den Zweck, den Kesselbesitzer zu täuschen und ihm zu verhehlen, daſs er eigentlich nur eine maskierte Soda oder dgl. erhält und hierfür einen ungerechtfertigt hohen Preis bezahlt.

4. Durch die zur Anpreisung der Geheimmittel beigefügten Beschreibungen und Zeugnisse lasse man sich nicht irre führen. Wenn letztere nicht erschlichen sind oder nicht auf einer Selbsttäuschung des Ausstellers beruhen, so verdanken sie ihre Existenz lediglich dem in dem Geheimmittel enthaltenen, aber absichtlich verdeckten nützlichen Bestandteil, z. B. der Soda.

7. Es ist also jedenfalls richtiger und viel billiger, diesen nützlichen Bestandteil ohne die verunreinigenden Zuthaten anzuwenden, wenn es überhaupt angezeigt ist, dem Speisewasser im Kessel einen Zusatz zu geben.

Es folgt im Original die Analyse von 32 Geheimmitteln zur Verhütung des Kesselsteins. (Baierischer Dampfkesselrevisionsverein. [Aus der Brochüre „Speisewasser, Kesselstein etc. München 1885.])

Hugo Borntraeger, *Kondensation der Schwefelsäure in den Bleikammern.* Bezugnehmend auf den Artikel von P. Naef (**85.** 890) über den Vorgang in den Schwefelsäure-

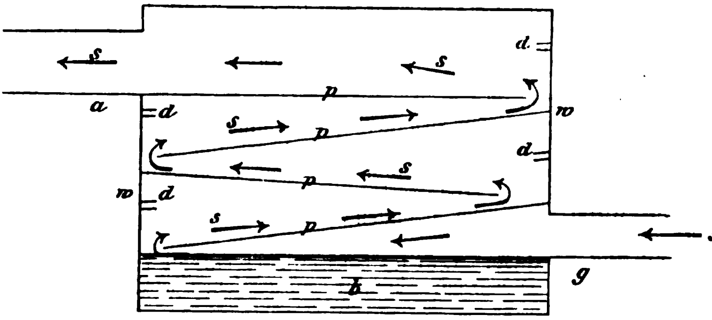


Fig. 2. *s* Röstgas, *w* Kammerwand, *p* angelötete Platten, *d* Wasserdampf, *b* Bodensäure, *g* Gloverturm, *a* Austrittkanal.

kammern spricht Vf. seine Ansicht dahin aus, daſs nicht allein das Volum der Bleikammern, sondern besonders die Kontaktoberfläche des Bleies von Bedeutung sind. Es ist daher eine lange, schmale und niedrige Kammer jeder anderen vorzuziehen. Da nach dem obigen Artikel die kondensierte Schwefelsäure unter ca. 30° zu Boden fällt, würde

es rätlich sein, den Kammerraum zu beschränken, hierfür aber in der Hauptkammer besonders, die sehr schmal sein könnte, über einander Bleiplatten in geneigter Lage in der Weise an den Wänden anzulöten, daſs das einströmende Gas der Kiesöfen aus dem Gloverturm kommend, gezwungen wäre, von unten nach oben die Hauptkammer mehrmals zu passieren. Auf diesem Wege würde das Gas zuerst die ganze Bodensäure bestreichen müssen, was sehr wesentlich ist, und dann gezwungen sein, sich gemengt mit einströmendem Wasserdampf, an den Bleiplatten zu reiben, wodurch eine bedeutende Kondensation erfolgen würde. Die Hauptschwefelsäurebildung findet jedenfalls dicht an der Bodensäure statt, die Haupt-Salpetersäure-Regeneration im oberen Teil der Kammer, wofür die durchlöcherte Kammerdecke der sicherste Beweis ist. (Chem. Ind. **8.** 386—87. November 1885. Löhne i. W.)

F. A. Flückiger, *Zur Geschichte der Soda.* (Arch. Pharm. [3.] 23. 865—73. Nov. 1885.)

Thomas Turner, *Einfluſs des Siliciums auf die Eigenschaften des Guſseisens.* (Chem. N. **52.** 246—247. 13. [5.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

Kleine Mitteilungen.

Ursprung und Wert verschiedener Ölkuchenarten. Während in früherer Zeit fast nur Raps- und Leinkuchen in den Handel kamen, giebt es gegenwärtig noch eine groſse Reihe anderer Sorten, welche zum groſsen Teile aus ausländischen Samen hergestellt werden, deren Rohmaterial also nicht, wie es bei Lein und Raps der Fall ist, auch bei uns wächst, sondern welches zumeist tropischen Pflanzen angehört. Da fast alle Sorten von Ölkuchen bei der Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere eine hervorragende Rolle spielen, und zwar nicht nur bei dem Rindvieh, sondern auch bei den Schafen, sowie teilweise bei den Pferden, worauf in einem bezüglichen Aufsatze in Nr. 13 der Landw. Post 1884 bereits hingewiesen wurde, so wollen wir heute über den Ursprung und die Fabrikationsmethode einer Reihe von Ölkuchen, teilweise nach dem v. Ollech'schen Werke, einige Erläuterungen geben, von der Ansicht ausgehend, daſs die Wertschätzung der verschiedenen Arten seitens des Landwirtes richtiger geschehen kann, wenn derselbe über die erwähnten Punkte vollständig orientiert ist.

Sämtliche Ölkuchen sind gewissermaſsen Nebenprodukte der Ölgewinnung, insofern zunächst und als Hauptsache das Fett aus den ölhaltigen Samen gewonnen wird und erst die Rückstände als Futtermittel Verwendung finden. Je nach der Art und Weise, in welcher diese Ölgewinnung erfolgt, unterscheiden sich die Rückstände erheblich voneinander. Es kann nämlich die Ausscheidung des in den Samen enthaltenen Öles, bezw. Fettes einmal dadurch erfolgen, daſs die ersteren zerkleinert und dann gepreſst werden, oder daſs ihnen nach der Zerkleinerung durch ein chemisches Extraktionsmittel das Fett entzogen wird. In ersterem Falle stellt sich der Gehalt der Rückstände an Fett höher, weil bei diesem mechanischen Vorgange groſse Mengen von Fett in den Hülsen und Teilen des Samens zurückbleiben, so daſs demnach die Ölkuchen, welche bei dem Pressen erhalten werden, in der Regel reicher an Fett und dementsprechend etwas ärmer an den übrigen Nährstoffen, also auch an Proteïn sind, wie diejenigen Rückstände, denen durch Extraktion gröſsere Mengen von Fett entzogen sind. Für die Beschaffenheit der durch Pressen erhaltenen Kuchen ist es noch von Wichtigkeit, ob dieses Pressen auf warmem oder auf kaltem Wege erfolgte, d. h. ob das Rohmaterial vor dem Pressen erwärmt wurde oder nicht. Erwärmte Samen liefern eine gröſsere Ausbeute an Fett als nicht erwärmte, in denen mehr Fett verbleibt, welche also fettreicher sind. Wenn es so für den Fabrikanten mit Rücksicht auf die Ölausbeute rentabler ist, die Samen heiſs zu verarbeiten, so hat dieses auch wieder seine Nachteile, da manche Ölsorten infolge dessen leicht ranzig werden und an Wert verlieren. Das Gleiche findet bei dem betreffenden Ölkuchen statt, so daſs die heiſs geschlagenen Kuchen neben weniger Fett auch eine geringere Haltbarkeit in Beziehung auf den Zustand des Öles besitzen, als die kalt gewonnenen Kuchen.

Bei der chemischen Extraktion des Fettes wird der Samen vorher ebenfalls zerkleinert, worauf eine Vermischung mit Schwefelkohlenstoff folgt, einer wasserhellen Flüssigkeit von scharfem Geruche und Geschmacke, welche das Fett in ausgezeichneter Weise löst. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffes, welcher auch vom Fette leicht getrennt werden kann, so daſs dieses rein zurückbleibt, setzt man den fettfreien Rückstand der Samen der Einwirkung von Wasserdämpfen aus, durch welche der letzte Rest des Extraktionsmittels entfernt wird, und ein Pulver von meistens ziemlich geringem Fettgehalte restiert. Bei dieser Methode ist es möglich, die in dem Mehle zurückbleibende Fettmenge nach Belieben zu ändern, je nachdem man die Extraktionszeit verlängert oder verkürzt. Wenn also im allgemeinen die aus ölhaltigem Samen stammenden

Futtermehle meistens weniger Fett besitzen als die entsprechenden Kuchen, so ist dies doch durchaus nicht immer der Fall und nach dem Gesagten nicht durchaus notwendig.

Eine dritte Sorte von hierher gehörigen Futtermitteln giebt es noch, nämlich die sogenannten Kuchenmehle, welche durch Zerkleinerung der oben beschriebenen eigentlichen Kuchen gewonnen werden. Da das Pressen der letzteren in Tüchern, entweder von Leinen oder in neuerer Zeit vielfach von Filz, von Kameelhaaren etc. geschieht, so ist die Oberfläche mancher Kuchen häufig stark mit solchen Haaren besetzt, letztere aber, wie das mancher Landwirt zu seinem Nachteile erfahren hat, für die Gesundheit der Tiere unzuträglich. Um diese Haare, welche an den Kuchen festkleben, zu entfernen, werden die letzteren gemahlen und abgesiebt, wodurch das Kuchenmehl entsteht. Dieses hat jedoch den eigentlichen Kuchen gegenüber den Nachteil, daſs es infolge seiner dichten Lagerung dem Schimmeln, überhaupt der Verderbnis in höherem Maſse ausgesetzt ist, als die Kuchen selbst.

Nach dem Gesagten kann man die Rückstände der Ölfabrikation, soweit dieselben als Futtermittel in betracht kommen, nach folgenden drei Gruppen unterscheiden:

1. Kuchen, mechanisch ausgepreſst.
2. Mehl, chemisch extrahiert.
3. Kuchenmehl, durch Mahlen der Kuchen entstanden.

Die Differenz von Nr. 1 und 3 ist demnach lediglich mechanischer Art, resp. bezieht sich auf die Entfernung der Haare.

Um zu den einzelnen Arten der hier in Frage kommenden Materialien und den Samen überzugehen, von denen die ersteren abstammen, so ist hier zuerst die Erdnuſs zu nennen, Arachis hypogaea L., welche sowohl im westlichen Afrika, als in Indien, China, Japan etc. als Kulturpflanze im groſsen angebaut wird, und zwar sowohl als Nahrungsmittel für die dortigen Eingeborenen, wie neuerdings besonders auch als Handelsware zum Export nach Europa für die Ölgewinnung. Da das Erdnuſsöl einen sehr feinen Geschmack und mit dem Olivenöl Ähnlichkeit besitzt, so ist die Nachfrage nach demselben eine groſse, die Fabrikation eine ausgedehnte und deshalb das Angebot der Rückstände, der Erdnuſskuchen und des Erdnuſsmehles, ein bedeutendes. Die Qualität dieses Futtermittels, abgesehen zunächst von dem Gehalte an Nährstoffen, ist eine sehr verschiedene, je nach der Beschaffenheit und der Behandlung der ursprünglichen Erdnüsse. Die Blütenstiele der Pflanze senken sich nämlich nach dem Abblühen nach abwärts und lassen den Fruchtknoten einige Zentimeter tief in die Erde dringen, wo derselbe unter Bildung einer den Samen locker umgebenden Hülse zur Reife gelangt. Je nachdem die Erdnüsse mit der Schale oder ohne dieselbe nach Europa gelangen, bezw. zur Ölfabrikation benutzt werden, unterscheidet man ungeschälte und geschälte Erdnüsse, oder, wie man dieselben auch nennt, Erdnuſsfrüchte und desgl. Samen. Für die Güte der daraus hergestellten Futtermittel, welch' letztere fast nur zu den Preſsrückständen gehören, ist es von groſser Wichtigkeit, ob die Erdnüsse mit oder ohne die Schale nach Europa transportiert werden. Im letzteren Falle erhitzen sich dieselben sehr leicht, weil sie fest aufeinander lagern, und eine Lüftung nicht möglich ist, wogegen die die Nüsse umgebende lockere Schale dieselben luftig erhält, eine Erhitzung und damit die Zersetzung verhindert. Wenn deshalb die Erdnuſskuchen aus Samen hergestellt sind, welche nicht hier erst, sondern schon an Ort und Stelle enthülst sind, wie namentlich die indischen Samen, so stehen die ersteren dem aus nicht enthülsten Samen gewonnenen Kuchen nach, trotzdem die letzteren ärmer sind an Nährstoffen und reicher an Proteïn. Es enthalten nämlich die aus geschälten Samen dargestellten Kuchen im Mittel 31 % Proteïn, 9 % Fett und 23 % Rohfaser, die andere Sorte dagegen 45—50 % Proteïn, 9 % Fett und 5 % Rohfaser. Wo man sicher ist, unverdorbene Ware zu erhalten, verdienen natürlich die ersteren den Vorzug.

Die verschiedenartigen Erfahrungen, welche man bei der Verabreichung dieses Futtermittels, namentlich an Rindvieh, in der landwirtschaftlichen Praxis gemacht hat, sind zweifelsohne darauf zurückzuführen, daſs die ausgepreſsten Erdnüsse eine verschiedene Beschaffenheit besitzen, je nachdem sie frisch und unzersetzt oder mehr oder weniger verdorben sind. Die schädlichen Folgen, welche zuweilen bei Fütterung von Erdnuſskuchen beobachtet sind, lassen sich fast ausnahmslos auf verdorbenes Rohmaterial zurückführen, welches selbst sowohl, wie die betr. Kuchen stets reichlich mit Schimmelpilzen der verschiedensten Art besetzt ist. Da der Nährstoffgehalt dieses Materials durch das Verderben an sich keine Änderung erfährt, so giebt die chemische Analyse über die Bekömmlichkeit keinen Aufschluſs, wohl aber ist dieses bis zu einem gewissen Grade durch die mikroskopische Untersuchung möglich, wobei freilich zu bemerken, daſs auch Kuchen von unverdorbenen Samen zu Zeiten Bakterien aufweisen. Am sichersten geht man stets, die Erdnuſskuchen von einer Handlung, bezw. Fabrik zu beziehen, von der man sicher ist, daſs sie unverdorbene Nüsse verarbeitet, also nicht nur der Ölfabrikation, sondern auch dem landwirtschaftlichen Werte der Rückstände ihre Aufmerksamkeit zuwendet, z. B. Achenbach & Co. in Hamburg, C. Hirschberg in Itzehoe u. a. m. Erstgenannte Firma bringt auch eine besonders weiſse, d. h. nur aus besten Erdnüssen bereitete Qualität von Kuchen in den Handel, welche sich noch dadurch auszeichnet, daſs die Nüsse vor dem Pressen ihrer Keime und ihrer Samenschale beraubt werden. Beide Bestandteile besitzen einen bitteren Geschmack, welcher die Beschaffenheit

der Kuchen verschlechtert, und außerdem ist der Proteïngehalt der Keime niedriger als der des Samenlappen, so daß die keimfreien Kuchen reicher an Proteïn sind. Die sogenannten Marseiller Erdnußkuchen, welche früher hier lediglich in den Handel kamen, sind in der Regel deshalb von minderwertiger oder jedenfalls ungleichartiger Beschaffenheit, weil bei deren Herstellung ein Sortieren der Erdnüsse nicht stattfindet, verdorbene und unverdorbene gleichmäßig verarbeitet werden. Die heimischen Fabriken dagegen, deren Rentabilität nicht nur auf dem der Kuchen beruht, sind schon ihres eigenen Interesses wegen gezwungen, eine sorgsame Sortierung der Nüsse vorzunehmen. Es geht daraus hervor, daß wirklich vorzügliche Erdnußkuchen nicht sehr billig verkauft werden können und daß, mutatis mutandis, die teuerste Ware auch die beste ist.

Die Resultate, welche man bei der Verfütterung guter Erdnußkuchen erzielt hat, sind durchweg vorzügliche und namentlich sind die letzteren ihres außerordentlichen Proteïnreichtums wegen sehr geeignet, bei einer voluminösen Futterration den fehlenden Proteïngehalt in wenigen Pfunden derselben hinzuzufügen. Daß auch das Erdnußmehl als teilweiser Ersatz des Hafers für Pferde mit Erfolg verwandt werden kann, ist bekannt.

Noch verbreiteter als das vorstehend besprochene Futtermittel sind die Palmkuchen und das Palmmehl. Dieselben werden gewonnen aus den Samen der Ölpalme, Elaeis guineensis, welche sowohl in Afrika als auch in Brasilien und den Westindischen Inseln ihre Heimstätte hat. Die 2,5—5 cm lange, tauben- bis hühnereigroße Frucht, der sogenannte Kern, ist von einer fleischigen Haut umgeben, welche ebenso wie der Kern Fett enthält. Das aus diesem Fleische gewonnene Öl nennt man Palmöl, dasjenige der Samen Palmkernöl.

Die aus den Kernen gewonnenen Fettrückstände kommen zum größeren Teile als chemisch extrahiertes Mehl, zum kleineren Teil als Kuchen in den Handel. Während das erstere etwa 18% verdauliches Proteïn und 3% verdauliches Fett enthält, beläuft sich die Menge dieser Stoffe in den Kuchen auf bezw. 15 und 8%. Beide Sorten sowie das Rohmaterial sind dem Verderben weniger ausgesetzt wie die Erdnüsse und deren Kuchen, zum Teil wahrscheinlich deshalb, weil der Eiweißgehalt überhaupt ein geringerer ist, sehr eiweißreiche Körper aber, zu denen auch die Erdnüsse gehören, leichter der Zersetzung anheimfallen als eiweißärmere. Die günstigen Erfolge bei der Verfütterung der Palmkuchen und des Palmmehls an Milchkühe dürften allgemein bekannt sein. Es ist sowohl durch vielseitige praktische Erfahrung als auch durch exakte Versuche nachgewiesen, das das genannte Kraftfutter einen äußerst günstigen Einfluß sowohl auf die Qualität der Milch als der Butter ausübt, der Fettgehalt der ersteren dadurch erhöht wird und der Geschmack der letzteren keineswegs eine Einbuße erleidet. Die Beigabe von Palmkuchen oder Palmmehl unter Verhältnissen, bei denen infolge der Fütterung eine Butter von sehr weicher Beschaffenheit gewonnen wird, z. B. bei reichlichen Schlempegaben, wirkt sogar im höchsten Grade vorteilhaft, da das genannte Kraftfutter die Konsistenz der Butter erhöht, derselben auch äußerlich ein besseres Ansehen giebt. Auch kann man mit der Verabreichung der Palmrückstände bis zu einem Quantum von 6 Pfd. auf 1000 Pfd. Lebendgewicht hinaufgehen, ohne schädliche Folgen befürchten zu müssen, wie solche in so reicher Gabe bei anderen Ölkuchen, z. B. Rapskuchen, auftreten. Bei der Mastung von Schweinen haben sich die Palmkuchen ebenfalls sehr gut bewährt. Da der Verdaulichkeitsgrad der einzelnen Nährstoffe in den Palmkuchen ein sehr hoher ist, nämlich mehr als 90% beträgt, so sind die Kuchen, bezw. das Mehl, trotz ihres an sich geringeren Gehaltes an Rohnährstoffen, doch als ein ganz vorzügliches Futtermittel anzusehen und bekannt.

Die Kokos-Ölkuchen stammen von dem Samen der bekannten Kokospalme, Cocos nucifera, welche in allen Küstengebieten der Tropen und selbst auf den Kanarischen Inseln gebaut wird. Der Same besteht aus zwei Hauptteilen, der Kokosmilch und dem festen Albumin, welch' letzteres aber auch fast 50% Wasser besitzt und deshalb vor dem Transporte erst getrocknet werden muß. In diesem Zustande kommt es unter der Bezeichnung Copra in den Handel und giebt das Rohmaterial für die Herstellung der Kokoskuchen ab. Letztere besitzen etwa 20% Proteïn und 12% Fett, stehen also hinsichtlich des ersteren ebenso wie die Palmkuchen den übrigen Ölrückständen nach. Chemisch entfettete Mehle sind, so weit uns bekannt, noch nicht in den Handel gekommen. Über die Wirkung der Kokoskuchen bei den verschiedenen Haustieren liegen nur sehr wenige Versuche vor, diese ergeben jedoch für die Verdaulichkeit sehr günstige Resultate, welche sich auch auf den Fettgehalt der Milch bei Fütterung an Kühe beziehen.

Eine sehr verbreitete Anwendung haben in neuester Zeit die Rückstände der Baumwollensamen erfahren, welche früher als wertloser Abfall bei der eigentlichen Baumwollgewinnung fortgeworfen wurden, deren Wert zur Gewinnung von Öl und Viehfutter man erst in neuerer Zeit erkannt hat. Diese Samen haben neben eiförmiger Gestalt eine Länge von 6—9 und eine Breite von 4—5 mm und sind mit einer schwarzen Samenschale bekleidet, deren Gewicht etwa den dritten Teil des Gewichtes des Samens ausmacht. Je nachdem die Samen in geschältem oder ungeschältem Zustande zur Ölfabrikation benutzt werden, unterscheidet man auch zwei Sorten von Rückständen. Während in Deutschland das Öl lediglich durch Pressen gewonnen wird, also Baumwollensamenkuchen oder das durch Zerkleinern derselben entstandene Mehl in den Handel kommen, extrahiert man in Frankreich auch mit Schwefelkohlenstoff und gewinnt

dann fast fettfreies Mehl. Die aus ungeschälten Samen gewonnenen Kuchen, bezw. das Mehl enthalten etwa 24 % Proteïn, 6 % Fett und 22 % Rohfaser, wogegen die aus geschälten Samen erzielten Kuchen nur 9 % Rohfaser, dagegen 35—40 % Proteïn und 12—15 % Fett enthalten. Da die ersteren Arten stets noch Baumwollenhaare besitzen, welche den Samenschalen anhaften, diese Haare jedoch für den Verdauungsapparat der Tiere nachteilig sind, und da ferner beim Pressen diese Haare viel Öl aufsaugen und festhalten, so ist sowohl mit Rücksicht auf eine reichere Ölausbeute als auf den landwirtschaftlichen Wert der Kuchen die Verarbeitung geschälter Samen vorzuziehen. Jedoch ist auch das Schälen selbst, namentlich von nicht völlig ausgereiftem Samen, mit Schwierigkeiten verknüpft.

Ganz besonders hat man auch bei den Baumwollenkuchen und dem Mehle auf den unverdorbenen Zustand derselben zu achten, wie wir dies in einer längeren Auseinandersetzung in den Nummern 6 und 7, 1884 der Landw. Post dargelegt haben. Gute Kuchen sollen, abgesehen von einer normalen mikroskopischen Beschaffenheit, eine gelbliche Farbe und einen kräftigen, nicht unangenehmen Geruch besitzen.

Endlich ist als ausländische Pflanze, welche zur Ölgewinnung dient, noch der Sesam zu nennen, welcher in den Tropen, in Griechenland, Kleinasien etc. angebaut wird. Die Sesampflanze ist ein etwa 1,5 m hohes Kraut, dessen Samen 4 mm lang und 2 mm breit sind. Auch der Sesam wird nur durch mechanisches Pressen seines Ölgehaltes beraubt und kommen deshalb die Rückstände allein als Kuchen in den Handel. Der Gehalt der letzteren an Proteïn beträgt etwa 37 % und an Fett etwa 12 %, so daß dieses Futtermittel auch zu den sehr nährstoffreichen gerechnet werden muß. Da nach allen vorliegenden Versuchen die Nährkraft der Sesamkuchen eine sehr hohe ist, da ferner die Tiere dieselben sehr gern aufnehmen und da der Preis sich niedriger stellt als bei anderen Ölkuchen mit gleichem Nährstoffgehalte, so verdienen diese Kuchen, welche in der Regel eine helle bis weiße Farbe besitzen, mehr Beachtung, als denselben bisher seitens der Landwirte geschenkt wurde.

Wenn wir schließlich noch die Candlenuß-, die Niger- und die Kapok-Kuchen nennen, so werden diese drei Sorten unseres Wissens in erheblich geringerem Maße angeboten, als das bei den früher genannten Sorten der Fall ist, so daß es kaum notwendig erscheint, auf dieselben des Näheren einzugehen. (Landw. Post. 1885. 205—207.)

Temperaturmessung im Erdinnern, von Neubert. Bei einer auf Staatskosten betriebenen und lediglich geologisch-wissenschaftlichen Zwecken dienenden Tiefbohrung zu Schladebach (zwischen Merseburg und Kötschau) wurden auch Temperaturmessungen in der Bohrlochtiefe vorgenommen. Über den hierbei angewendeten Vorgang und dessen Ergebnisse berichtet Vf. folgendes: Eine oben offene, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre wird in eine metallene, am Gestänge hängende Röhre derart eingeschlossen, daß sie, gegen Eindringen von Wasser geschützt, der Einwirkung der Temperatur aber zugänglich ist. Sobald diese Glasröhre in höhere Temperatur gelangt, dehnt sich das Quecksilber aus, und fließt ein Teil desselben über den Rand der oben offenen Glasröhre ab. Beim Herausziehen und dem dadurch bewirkten Abkühlen des Quecksilbers nimmt der in der Röhre verbliebene Rest einen geringeren Raum ein. Wird nun die Glasröhre mit diesem Reste im Wasserbade so weit erwärmt, bis das Quecksilber wieder den Rand der Röhre erreicht, so entspricht die Temperatur dieses Wasserbades genau der zu messenden. Auf diese Weise hat man bei einer Tiefe von 1392 m (der größten, bis jetzt durch Bohrung erreichten Tiefe) eine Temperatur von 49° gefunden. Nimmt diese Temperatur bei weiterem Vordringen in gleichem Maße zu, so wird bei etwa 3000 m Tiefe der Siedepunkt des Wassers erreicht; bei 75 km oder zehn Meilen Tiefe müßte demnach eine Temperatur herrschen, bei welcher das strengflüssigste aller Metalle (Platin) schmilzt. Bei einem Erdhalbmesser von 858 Meilen wäre danach auf ein Verhältnis der Erdrindendicke zum Erdhalbmesser = 1 : 85 zu schließen. (Ztschr. d. Ver. dtsch. Ingenieure. 1885. 232; Pol. Pourn. **258.** 428.)

Über den Einfluß von Phosphaten auf Gärung, von A. G. Salamon und W. de Vere Mathew. Die Asche von Bierhefe enthält immer bedeutende Mengen von Phosphorverbindungen; nun ist durch die Erfahrung bewiesen, daß die Bierhefe in einer Flüssigkeit, welche wenig Phosphorverbindungen enthält, sich nur spärlich entwickelt. Von vielen Seiten wird angenommen, daß Phosphorverbindungen auch die Gärung selbst befördern, so daß sogar in vielen Brauereien bei der Gärung Phosphorverbindungen zugesetzt werden. Da die Ansicht, daß Phosphorverbindungen die Gärung fördern, ganz willkürlich und bis jetzt nicht durch nähere wissenschaftliche Untersuchung bestätigt ist, haben die Vff. Versuche darüber angestellt. Hiernach findet sich keine Beziehung zwischen Phosphor- und Stickstoffgehalt von Malz und aus Malz dargestellter Bierwürze. Ferner wechselt der Phosphorgehalt in verschiedenen Sorten Malz und daher auch in Bierwürze sehr; es spricht kein Grund dafür, daß ein großer Phosphorgehalt in der Bierwürze auf die Beschaffenheit der letzteren, oder auf die Gärung günstigen Einfluß ausübt. Die Versuche zeigen aber deutlich, daß ein zu hoher Gehalt schädlich wirkt. Das Vorhandensein von viel freier Phosphorsäure hat keinen fördernden Einfluß auf das Wachstum der

Hefe. Ein solcher würde sich bei mikroskopischer Untersuchung der Größe der Zellen oder durch eine Abnahme des Stickstoffgehaltes der Bierwürze zeigen. Es tritt im Gegenteile geringeres Wachstum ein, und es wird nicht mehr Phosphor von der Hefe aufgenommen, als wenn kein künstlicher Zusatz von Phosphorsäure gemacht wird. Dasselbe ergiebt sich bei Zusatz von Kaliumphosphat, Calciumphosphat oder in Schwefligsäure gelöstem Magnesiumphosphat anstatt freier Phosphorsäure. Zugabe von Ammonium oder Ammoniummagnesiumphosphat scheint eine geringe Zunahme der während der Gärung assimilierten Phosphorsäure zu verursachen. Die Versuche aber ergaben keinen fördernden Einfluß für das Wachstum der Hefe. Ammonium und Ammoniummagnesiumphosphat sind die einzigen Verbindungen, welche einen wenn auch nur sehr geringen fördernden Einfluß ergeben. Die Menge Phosphor, welche während der Gärung assimiliert wird, ist sehr gering und beträgt bedeutend weniger, als die des Stickstoffes. Der Phosphorgehalt von Bierwürze, welche allein aus Malz hergestellt ist, sowie auch in Würze, welcher Braunzucker zugesetzt wurde, ist immer größer, als die von der Hefe während der Gärung aufgenommene Menge Phosphor. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 376; Pol. Journ. **258.** 379.)

Über die anästhesierende Wirkung des Apomorphins, von Bergmeister und E. Ludwig. Durch die wichtige Entdeckung Koller's in bezug auf die anästhesierende Wirkung des Cocaïns angeregt, untersuchten die Vff. eine große Anzahl organischer Verbindungen, meist organischer Basen, in der Erwartung, daß auch anderen Substanzen anästhesierende Eigenschaften zukommen möchten. Es ergab sich bald, daß mehrere von den benutzten Substanzen in geringem Grade anästhesierend wirken; aber nur eine von ihnen ist, was die anästhesierende Wirkung anbetrifft, dem Cocaïn an die Seite zu stellen, nämlich das Apomorphin. Die Versuche wurden an Katzen ausgeführt, die bekanntlich auf Berührung der Cornea und Conjunctiva sehr lebhaft reagieren. Nach Eintropfen von sechs bis zehn Tropfen einer zweiprozentigen Lösung von salzsaurem Apomorphin in das Auge trat in der Regel nach zehn Minuten vollständige Anästhesie der Cornea ein, so daß man diese mit dem Sondenknopf betasten, mit einer Nadelspitze tüchtig kratzen und stechen konnte, ohne die geringste Gegenwehr und ohne Reflexbewegungen seitens der Tiere. Die Anästhesie dauerte je nach der Gabe fünf bis zehn Minuten an. Aus dem Verhalten der Tiere ging hervor, daß das Eintropfen der Lösung anfangs eine vorübergehende Schmerzempfindung hervorrufe. Versuche am Menschen bestätigten dies. Die Tierversuche lehrten ferner, daß durch diese Applikationsweise des salzsauren Apomorphins das Allgemeinbefinden der Tiere alteriert würde. Beinahe ausnahmslos trat während und nach dem Versuche starker Speichelfluß, in einigen Fällen Erbrechen auf, das letztere insbesondere beim Hunde. Die Tiere erholten sich aber bald, und an Cornea und Conjunctiva trat die restitutio ad integrum rasch und vollständig ein.

Bei den Versuchen am Menschen zeigte sich, daß durch wiederholtes Eintropfen (sechs bis zwölf Tropfen hintereinander) in ca. zehn Minuten Anästhesie der Cornea und Conjunctiva erzielt werden kann. Dabei ergab sich wieder, daß erstens die Eintropfung an sich etwas schmerzhaft ist, zweitens daß mit dem Eintritt der Anästhesie vorübergehend Pupillenerweiterung eintritt, wobei es fast gleichzeitig zu leichten Übelkeiten kommt. Wenn sich aus diesen Versuchen auch zweifellos ergiebt, daß das Apomorphin in hohem Grade anästhesierend wirkt, so sind die unangenehmen Nebenwirkungen, welche trotz mannigfaltiger Variation der Versuche nicht eliminiert werden konnten, doch so groß, daß von der Anwendung dieses Arzneimittels als eines Anästhetikums Abstand genommen werden muß. Schließlich sei noch bemerkt, daß die Versuche mit dem Apomorphinum hydrochloricum crystallisatum von Merck angestellt wurden, und daß nur dieses die erwähnten Wirkungen zeigte, während die gewöhnlichen Handelspräparate dieselben entbehrten. (Centralbl. f. Therapie 1885. 193; Pharm. C.-H. **26.** 616.)

Entphosphorung und Entschweflung des Eisens, von Rudolf Schliwa. Dieses Verfahren zur Darstellung schmiedbaren Eisens durch den Bessemerprozeß besteht in den folgenden, nach einander ausgeführten Operationen: a) Zuschlag einer geringen Menge leicht schmelzbarer basischer Substanz zur Bildung des oxydierten Siliciums und Abgießen der gebildeten Schlacke; b) teilweise Kohlenstoffverbrennung ohne erneuerten Zuschlag; c) nach genügender Erhitzung Zugabe einer zweiten Menge von Zuschlag, hinreichend, um die Phosphorsäure zu binden, während die Kohlenstoffverbrennung aufgehoben wird; d) nach vollendeter Phosphorverbrennung und wiederholtem Abguß der Schlacke völlige Verbrennung des Kohlenstoffes, soweit er nicht im Produkt verbleiben soll. In die Windleitung wird außerdem ein heizbares Reservoir eingeschaltet, mittels dessen die Gebläseluft in beliebigem Grade mit Feuchtigkeit beladen wird, um mit ihrer Hilfe den Schwefel aus dem Roheisen als Schwefelwasserstoff zu entfernen. (D. P.)

Das Bleichen der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd, nach C. H. Löbner. Zu diesem Zwecke muß die Wolle zuvor rein gewaschen sein. Verdünnt man das käufliche Wasserstoffsuperoxyd mit 10 Tln. Wasser, so genügt ein Aufenthalt der Wolle von 30—40 Minuten im Bleichbade. Die Wolle muß genügend Spielraum in der Kufe haben, um leicht bewegt werden

zu können, da dies den Bleichprozeß beschleunigt. Bei fünfzehnfacher Verdünnung muß man die Wolle etwas länger, etwa eine Stunde, im Bade verweilen lassen. Die dem Bleichbade entnommene Wolle setzt an der Luft, so lange sie noch feucht ist, den Bleichprozeß fort; und empfiehlt es sich deshalb, dieselbe nicht zu schnell abzutrocknen. Wo es die Einrichtung zuläßt, trockne man im Freien unter Einwirkung der Sonne, dann erhält man das schönste Ergebnis. Zu große Hitze im Trockenraume ist besser zu vermeiden. Arbeitet man mit verdünntem Bleichwasser, so kann man die geringe Menge Indigocarmin, welche zur Erzeugung eines reinen Weiß notwendig ist, dem Bleichbade unmittelbar hinzufügen. Verwendet man dagegen konzentriertes Bleichwasser, so muß man auf einem besonderen Bade abtönen, weil jenes sehr bald auch den Indigo entfärbt. Ohne Indigo aber erhält man auch mittels Wasserstoffsuperoxyd kein wirkliches Weiß auf Wolle, weil gebleichte Schafwolle noch nicht weiß ist. Bei stark gelben Wollen thut man gut, dem Bade noch einige Tropfen aufgelöstes Methylviolett hinzuzufügen: man verhütet dadurch, daß das Weiß einen grünlichen Stich bekommt. (Deutsches Wollengewerbe. 1885. 485; Ind.-Bl. **22.** 390.)

Silberfarbe auf Messing. In einem gut glasierten Gefäß werden 46 g Weinstein und 4 g Brechweinstein in 1 l heißem Wasser gelöst, welcher Lösung weiter 50 g Salzsäure, 125 g granuliertes oder noch besser gepulvertes Zinn und 30 g gepulvertes Antimon zugegeben werden. Man erhitzt das Ganze zum Kochen und taucht die zu überziehenden Gegenstände ein. Nach höchstens halbstündigem Kochen sind dieselben mit einem schönen, glänzenden, harten und dauerhaften Überzug versehen. (Centralzeitung für Optiker und Mechaniker; D. Ind.-Ztg. **27.** 8.)

Inhalt: Aston, E. und Sp. U. Pickering, Doppelsulfate 84. — Bergmeister und E. Ludwig, Apomorphin 111. — Bornträger, H., Kondensation der Schwefelsäure in den Bleikammern 106. — Causse, Einw. von Kupfer auf wässerige Lösungen von schwefliger Säure 84. — Cazeneuve, P., Sulfofuchsin in den Weinen 101. — Colson, A. und H. Gautier. Neue Chlorierungsmethode 85. — Dixon, H. O., Einw. von Wasserdampf auf Kohlenoxyd 83. — Engelmann, Fr., Einw. von Homologen des Acetaldehyds auf Acetessigäther 87. — Flückiger, F. A., Geschichte der Soda 107. — Fox, W. und J. A. Wanklyn, Bestimmung des Glycerins 102. — Garzarolli-Thurnlackh, K., und G. Schacherl, Chlormonoxyd 88. — Gerlach, G. Th., Alkohol und Gemische von Alkohol und Wasser 85. — Gooch, F. A., Filtration 100. — Griffiths, A. B., Ferrosulfat als Dünger 97. — Gyssling, W., Speisewasser, Kesselstein und Kesselsteinmittel 103. — Hasse, H., Amidotoluolsulfonsäure 86. — Hilger, A., Cyclamin 90; Erkennung von Mutterkorn in Mehlsorten 100. — Hoppe-Seyler, F., Aktivierung des Sauerstoffes durch Wasserstoff 81. — Hüttner, Amerikanischer Düngerfabrikantenverein 95. — Ince, W. H., Phenyltribrommethan 86. — James, J. W., Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther 85. — Knöfler, O., Volumetrische Bestimmung der Erdalkalien 100. — Koninck, O. de, Nachw. der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe 102. — Kowalewski, N., Essigsaures Uranoxyd als Reagens auf Albumin 100. — Kratschmer, Bromsaures Natron in der Maßanalyse 98. — Kunz, G. F., Natürliches Antimon 97. — Lippmann, E. und F. Fleissner, Einw. von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen 88. — Löbisch, W. F., Mucin aus der Sehne des Rindes 97. — Loebner, C. H., Bleichen der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd 111. — Loviton, Bestimmung der Schmelzpunkte 98. — Mach, E., Brennheu 97. — Mays, K., Darst. des neutralen Lackmuspapieres 99. — Müntz, A., Bildung von Natronsalpeter im Boden 97. — Mulder, E., Ausströmungsozonometer 83. — Neubert, Temperatur im Erdinnern 110. — Nienstädten, E. und M. Ballo, Apparat zur Best. der Kohlensäure 99; — Ölkuchen 107. — O'Sullivan, C., Zucker von Getreidesamen 86. — Palm, R., Ausscheidung des Pikrotoxins 93. — Pawlowsky, A., Apparat zur Best. der Bakterien in der Luft 93. — Pickering, Sp. U., Modifikation der Doppelsulfate 84. — Plugge, P. C., Abscheidung des Strychnins aus dem tierischen Organismus 90; Andromedotoxin in Ericaceen 91. — Pieper, Thomasschlacke zum Düngen 95. — Portele, K., Maiskorn 94. — Riggs, R. B., Meteorit von Grand Rapids in Michigan 98. — Röse, E., Nachw. von Fuselöl 102. — Salamon, A. G. und W. de Vere Mathew, Einfl. von Phosphaten auf Gärung 110. — Schaffer, F., Trockenbeerweine 100. — Schulze, E. und E. Bosshard, Neue stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile 93. — Schützenberger, P., Proteïnsubstanzen 91. — Schliwa, R., Entphosphorung und Entschwefelung des Roheisens 111. — Silberfarbe auf Messing 112. — Spring, W. und L. Roland, Kohlensäuregehalt der Luft 81. — Swaving, M. A. J., Best. des Alkaloidgehaltes in Chinarinden 102. — Thümmel, K., Quecksilberoxybromid und -oxychlorid 100. — Turner, Th., Einfl. des Siliciums auf die Eigenschaft des Gußeisens 107. — Wieler, A., Jungholzregion von Pinus sylvestris 94. — Wood, E. F., Bestimmung der Phosphorsäure in Stahl 100. — Zinoffsky, O., Größe des Hämoglobinmoleküls 97.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M. 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 11 ist soeben erschienen.

Wer ist Käufer für Chlorzink, Zinkvitriol, Kupferoxyd, Kupfervitriol. Offerten sub **H. 25508 an Haasenstein & Vogler in Leipzig.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Februar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Sp. U. Pickering, *Über Valenz.* (Chem. N. **52.** 293—94. 11. Dez. 1885.)

E. Sarrau, *Über die charakteristische Gleichung der Kohlensäure.* (C. r. **101.** 1145 bis 1148. [7.*] Dez. 1885.)

E. Duclaux, *Über ein neues Mittel, um die Reinheit flüchtiger Körper festzustellen.* Wenn man ein bestimmtes Volum einer Lösung eines Alkohols oder einer flüchtigen Fettsäure destilliert und gleiche Teile vom Destillate auffängt, so nehmen die Mengen des Alkohols oder der Säure, welche in den einzelnen Fraktionen enthalten sind, nach einem bestimmten Gesetze zu oder ab, welches für den betreffenden Körper charakteristisch ist, und zwar so, dafs dieser sich um so leichter flüchtig in verdünnter Lösung erweist, je weniger rein er ist. Sind zwei oder mehrere dieser Körper in der Lösung miteinander gemengt, so verhält sich jeder so, als wenn er allein wäre, und aus dem Gange der Zahlen, welche die Menge der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Substanz angeben, kann man auf die Natur und auch annähernd auf das Verhältnis der gemengten Körper schliefsen.

Um daher festzustellen, ob ein Körper rein ist, bereitet man eine ein- bis zweiprozentige Lösung desselben und teilt diese durch eine vorgängige Destillation in zwei äquivalente Teile; diese beiden Hälften werden sich bei fraktionierter Destillation gleich verhalten, wenn der Körper rein war. Wenn man dagegen ein Gemenge hatte, so werden schon durch die erste Destillation die Bestandteile in dem Destillate und dem in der Retorte zurückbleibenden Anteil verschieden verteilt, und diese beiden Teile zeigen dann bei der fraktionierten Destillation Differenzen, welche von der Natur und der Menge der gemischten Substanzen abhängig sind.

Indem der Vf. auf diese Weise krystallisierte Ameisen- und Essigsäure untersuchte, fand er, dafs die im Handel vorkommenden Produkte sehr rein sein können. Propionsäure aus Äthylcyanid ist schon etwas weniger rein. Buttersäure ist sehr selten, um nicht zu sagen niemals, rein. Sie ist bald mit höheren, bald mit niederen Fettsäuren, bald mit beiden gemischt. Die aktuellen Kriterien der Reinheit genügen also nicht, oder mindestens ist das vom Vf. vorgeschlagene das schärfste von allen. Valeriansäure, selbst aus Baldrianwurzel ist wohl immer so unrein, als Buttersäure. Für Capronsäure gilt dasselbe. Die höheren Fettsäuren können auf diese Weise nicht geprüft werden, weil sie in Wasser unlöslich sind. (C. r. **101.** 1501—1502. [28.*] Dez. 1885.)

De Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die Glyoxylsäure.* Die Konstitution der Glyoxylsäure ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, trotzdem ist ihre chemische Funktion noch nicht genügend festgestellt. Im festen Zustande hat sie die Formel $C_4H_4O_8$, welche man auch mitunter $C_4H_2O_6 + H_2O_2$ schreibt; allein es ist unmöglich, das eine Wassermolekül zu beseitigen, ohne sie zu zerstören.

Dieses Wassermolekül findet sich auch in allen Salzen wieder, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, welches sich aus seiner wässerigen Lösung mit der Formel $C_4H(NH_4)O_6$

abscheidet. Nach der Zusammensetzung dieses Salzes schreiben einige Chemiker die Formel der krystallisierten Säure $C_4H_2O_6 + H_2O_2$, während andere das Molekül Wasser als innig mit der Säure verbunden und das Ammoniaksalz als ein Amidoderivat betrachten.

Der Vf. hat versucht, diese Frage auf thermischem Wege zu lösen. Die beste Methode zur Darstellung der Glyoxylsäure ist die von Debus (Lieb. Ann. **100.** 1.). Äthylalkohol wird durch Salpetersäure langsam oxydiert; nach dem Abdampfen werden die entstandenen Säuren durch Calciumcarbonat gesättigt. Debus empfiehlt nun, die von dem Niederschlage getrennte Lösung mit Alkohol zu versetzen, und aus dem Salzgemenge, welches sich dabei abscheidet, das Calciumglyoxylat durch Behandlung mit siedendem Wasser und fraktionierte Destillation zu trennen. Arbeitet man nach diesen Angaben, so erhält man sehr kleine Mengen Calciumglyoxylat, da der voluminöse Niederschlag, der durch Alkohol entsteht, hauptsächlich Glykolat enthält. Die Ausbeute wird weit beträchtlicher, wenn man das Glyoxylat hauptsächlich aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Produkte abscheidet. Dieses unbeständige Salz ist in dem Niederschlage mit überschüssigem Oxalat und Carbonat gemengt. Das weiße Gemenge wird mehrmals durch siedendes Wasser erschöpft, dann die erhaltenen Lösungen eingedampft, und durch eine zweite Krystallisation aus Wasser erhält man das Calciumglyoxylat vollständig rein.

Die krystallisierte Glyoxylsäure hat die Formel $C_4H_4O_8$; sie ist sehr zerfließlich und in Wasser leicht löslich, ihre Lösungswärme ist — 2,50 cal für 1 Äq. (92 g), gefunden bei + 10—12° (1 g Säure in 22 g Wasser oder 1 Äq. in 2 l). Diese saure Flüssigkeit giebt beim Neutralisieren mit Alkalilösungen bei 10°:

$C_4H_4O_8$ (1 Äq. = 2 l)	+ NaO (1 Äq. = 2 l)	. . .	+ 13,23 cal
$C_4H_4O_8$ „	+ CaO (1 Äq. = 25 l)	. . .	+ 14,02 „
$C_4H_4O_8$ „	+ NH_3 (1 Äq. = 2 l)	. . .	+ 12,15 „

Diese Zahlen stehen denjenigen nahe, welche man mit den Säuren erhält:

Essigsäure	$C_4H_4O_4$ . . .	+ 13,30,	+ 13,40,	+ 12,00.
Glykolsäure	$C_4H_4O_6$ . . .	+ 13,60,	+ 13,90,	+ 12,23.
Oxalsäure	$C_4H_2O_8$ . . .	+ 14,30,	+ 18,50,	+ 12,70.

Das bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdampfen gesättigter Lösungen krystallisierende Natronsalz von der Formel $C_4H_3NaO_8$ verliert bei 110—120° kein Wasser, seine Lösungswärme ist — 4,80 cal bei 10° (1 Tl. Salz auf 45 Tle. Wasser), woraus folgt:

$$C_4H_4O_8 \text{ fest} + NaHO_2 \text{ fest} = C_4H_3NaO_8 \text{ fest} + H_2O_2 \text{ fest} \ldots + 26{,}76 \text{ cal.}$$

Das Calciumsalz krystallisiert in kleinen, seideglänzenden Krystallnadeln, und es enthält Krystallwasser, welches bei 110—120° entweicht. Seine Formel ist dann $C_4H_3CaO_8$, und seine Lösungswärme — 1,12 cal bei + 10° (1 Tl. Salz in 200 Tln. Wasser), woraus folgt:

$$C_4H_4O_8 \text{ fest} + CaHO_2 \text{ fest} = C_4H_3CaO_8 \text{ fest} + H_2O_2 \text{ fest} \ldots + 15{,}57 \text{ cal.}$$

Die entsprechenden Salze der Glykolsäure geben bei derselben Reaktion etwas kleinere Zahlen:

mit $NaHO_2$ . . . . + 24,64 cal
mit $CaHO_2$ . . . . + 13,49 cal.

Durch Einwirkung von überschüssigem Natron auf neutrale Lösungen von Natriumglyoxylat entwickelt sich Wärme, in Gemäßheit der gemischten Funktion der Säure. Der Vf. erhielt bei + 10°:

$C_4H_3NaO_8$ (1 Äq. = 4 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) . . . . + 2,01 cal
($C_4H_3NaO_8$ + NaO) (1 Äq. = 6 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) . . . + 0,64 cal.

Die Zahl + 2,01 cal ist viel kleiner als diejenige, welche einer zweiten Säurefunktion entsprechen würde, übersteigt aber diejenige beträchtlich, welche der Alkoholfunktion der Glykolsäure entspricht, deren neutrales Natriumsalz mit 1 Äq. überschüssigem Natron nur 0,71 cal entwickelt. Diese Wärmeentwicklung rührt von der Aldehydfunktion der Glyoxylsäure her, sie ist geringer als die, welche Berthelot erhielt, indem er gewöhnlichen Aldehyd (1 Äq. = 2 l), auf Natron (1 Äq. = 2 l) einwirken ließ, oder + 4,33 cal; ohne Zweifel wegen der zersetzenden Wirkung der vorhandenen Wassermasse; die Wirkung des zweiten Natronäquivalents, welches + 0,64 cal entwickelt, vermehrt die Stabilität des alkalischen Aldehydats. (C. r. **101.** 1495—98. [28.*] Dez. 1885.)

H. Le Chatelier, *Anwendung der numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf die Dissociation des Chlorhydrats.* (C. r. **101.** 1484—87. [28.*] Dez. 1885.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot und **Guntz**, *Über die Absorption von Chlor durch Kohle und über die Verbindung desselben mit Wasserstoff.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7.** 138—143; C.-Bl. 1885. 695.)

Alfred Popper, *Über die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte.* Zur Beantwortung der Frage und zur Ermittlung, ob die in einer früheren Arbeit des Vfs. (**85.** 164) gefundenen Zersetzungsprodukte in einem konstanten Verhältnisse, unabhängig von der Konzentration der Chlorlösung, von der Intensität und Dauer der Belichtung auftreten, wurden die Untersuchungen durch eine Reihe neuer Versuche ergänzt. Aus den Versuchen folgt, daſs die Zersetzung des Chlorwassers selbst unter verschiedenen Verhältnissen annähernd nach der Gleichung: $5Cl + 5H_2O = HClO_3 + 9HCl + O_2$ erfolgt. Zur Bestimmung der unterchlorigen Säure bei Anwesenheit von Chlorsäure kann das jodometrische Verfahren eingeschlagen werden, wenn die Konzentration der Lösung passend gewählt ist. Versuchen zufolge fand eine Zersetzung der Jodkaliumlösung nicht statt, wenn in 100 ccm der Flüssigkeit 0,20 g $HClO_3$ neben 0,80 g HCl enthalten waren, ebenso bei einem Gehalte von 0,30 g $KClO_3$, 0,15 g H_2SO_4 und 0,80 g HCl in 100 ccm Flüssigkeit. (Lieb. Ann. **231.** 137—143. [17. Oktober.] 3. Dezember 1885. Universitätslaboratorium Graz.)

L. Pebal, *Bemerkungen zu der vorstehenden Untersuchung.* Vf. erörtert die Frage, ob sich Anhaltspunkte finden lassen, um die Natur der bei der Zersetzung des Chlorwassers durch das Sonnenlicht entstehenden, das Jodkalium zersetzenden Substanz festzustellen, und im Zusammenhange damit, die Frage entscheiden zu können, ob die Chlorsäure durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser direkt, oder ob sie etwa erst durch Zersetzung von primär gebildeter unterchloriger Säure entsteht. Im Anschluſs daran wurde das Verhalten des Bromwassers im Licht studiert. Ein Versuch lehrte, daſs ein chemischer Vorgang, ähnlich demjenigen im Chlorwasser stattfindet, daſs aber selbst bei langer Einwirkung des intensivsten Sonnenlichtes nur ein ganz kleiner Teil des vorhandenen Broms verschwindet. Dies könnte nun entweder so gedeutet werden, daſs der Prozeſs nur äuſserst träge verläuft, oder so, daſs über eine gewisse beschränkte Menge hinaus das Brom nicht mehr chemisch gebunden wird. Vf. entscheidet sich aus theoretischen Gründen für die letztere Auffassung. Die Verschiedenheit im Verhalten des Chlor- und des Bromwassers ist in der geringeren, resp. gröſseren Stabilität der Zersetzungsprodukte zu suchen. Sucht man aber nach dem Grunde der verschiedenen Stabilität dieser Produkte, so muſs in ersterer Linie die negative Wärmetönung bei der Bildung derselben im Bromwasser, die positive im Chlorwasser in Betracht gezogen werden, denn es ist wohl kaum anders zu erwarten, als daſs chemische Verbindungen, welche nur unter Mitwirkung des Lichtes, und zwar unter Wärmeverbrauch zu stande kommen, leichter in den ursprünglichen Zustand zurückkehren, als solche, welche unter Energieverlust gebildet werden, wobei noch bemerkenswert ist, daſs die Zersetzungsprodukte sämtlich farblos und somit unfähig sind, Lichtenergie aufzunehmen. Auch muſs hervorgehoben werden, daſs sich sowohl beim Chlor- als beim Bromwasser das durch das Licht gestörte Gleichgewicht im Sinne einer positiven Wärmetönung wieder herzustellen sucht: im Bromwasser unter immer wiederkehrender Rückbildung von Brom und Wasser, im Chlorwasser durch Bildung der bekannten Zersetzungsprodukte. (Lieb. Ann. **231.** 144—52. Universitätslaboratorium Graz.)

F. Raschig, *Zur Kenntnis des Jodstickstoffes.* (Lieb. Ann. **230.** 212—21. Sept. 1885.)

H. Moissan, *Darstellung und physikalische Eigenschaften des Phosphorpentafluorids.* In einer früheren Notiz hat der Vf. angegeben, daſs man durch Einleiten eines Stromes von Phosphortrifluorid in Brom bei — 15° bis zur Sättigung ein flüssiges Phosphorbromfluorid, PFl_3Br_2, von bernsteingelber Farbe erhält, welches sich langsam in Phosphorpentabromid und Phosphorpentafluorid zersetzt:

$$5PFl_3Br_2 = 3PFl_5 + 2PBr_5.$$

Das Pentabromid ist ein fester Körper und bleibt in der Zersetzungsröhre zurück.

Diese Einwirkung des Broms ist ziemlich auffallend und giebt ein Mittel, vom Trifluorid zum Pentafluorid zu gelangen; man erhält dadurch eine regelmäſsige Entwicklung von Phosphorpentafluorid. Man könnte fürchten, daſs bei dieser Reaktion eine kleine Menge Brom mit dem Pentafluorid übergeht, besonders wenn die Sättigung durch Trifluorid nicht ganz vollständig war. Um sich hiergegen zu sichern, wird das Gas in einem absolut trocknen Ballon über Quecksilber aufgefangen, wodurch das Brom langsam absorbiert wird.

Das Phosphorpentafluorid ist nicht brennbar, raucht stark an der Luft, besitzt einen stechenden Geruch und wird von Wasser vollständig absorbiert; spez. Gew. 4,49 (nach THORPE 4,5; ber. 4,4043). Durch einen Druck von 12 Atm. bei 70° konnte THORPE es nicht verflüssigen. Mit dem CAILLETET'schen Apparat aber gelingt es leicht; es wird bei 16° unter 46 Atm. Druck flüssig. Sobald dieser Druck erreicht ist, sieht man an der Glaswand zahlreiche Streifen sich bilden, und über dem Quecksilber sammelt sich eine Flüssigkeit, welche das Glas nicht angreift. Das flüssige Pentafluorid enthält 75,398 p. c. Fluor; es wirkt bei 16° auf Silikate nicht ein. Wenn man es ein wenig entspannt, so bildet sich in der Röhre ein Schnee von Pentafluorid, welcher rasch schmilzt. Bei diesen Versuchen wurde auch eine interessante Beobachtung über den kritischen Punkt gemacht. Wenn man das Pentafluorid verflüssigt hat, so bleibt stets, auch wenn man die gröſste Sorgfalt auf die Reindarstellung anwendet, eine geringe Menge Gas über der Flüssigkeit zurück. Steigert man dann den Druck von 46 auf 125 Atm., so verschwindet die Trennungslinie zwischen Flüssigkeit und Gas. Hiermit ist der kritische Punkt erreicht. Beim Entspannen gelangt man zuerst zum festen, dann zum flüssigen Zustande, so daſs es leicht ist, mit dieser Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur die Verflüssigung, die Erstarrung und zugleich auch den kritischen Punkt eines gasförmigen Körpers zu demonstrieren. (C. r. **101.** 1490—92. [28.*] Dez. 1885.)

L. Lindet, *Über die Verbindung des Goldtrichlorids mit den Tetrachloriden des Schwefels und Selens.* Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt: Au_2Cl_6, S_2Cl_4 und Au_2Cl_6, Se_2Cl_4. (C. r. **101.** 1492—95. [28.*] Dez. 1885.)

A. Ditte, *Einwirkung einiger Reduktionsmittel auf Vanadinsäure.* Als Reduktionsmittel dienten: Wasserstoff, Schwefel, Ammoniak, Arsen, Phosphor und schweflige Säure. Hierdurch hat der Vf. aus der Vanadinsäure VO_5 folgende Oxyde hergestellt: V_2O_8, VO_4, V_2O_7 und VO_2. (C. r. **101.** 1487—90. [28.*] Dez. 1885.)

Eugen H. Cowles, Alfred H. Cowles und **Charles F. Mabery,** *Über den elektrischen Schmelzofen und die Reduktion der Oxyde von Bor, Silicium, Aluminium und anderer Metalle durch Kohle.* Ein aus feuerfesten Steinen hergestellter Ofen wird mit gepulverten Holzkohlen gefüllt, in der Mitte wird eine Vertiefung angebracht und diese mit einer Mischung von Gaskohle mit dem zu reduzierenden Oxyde ausgefüllt. Man leitet nun einen elektrischen Strom in das Gemenge von Gaskohle und Metalloxyd, welches ein besseres Leitungsvermögen besitzt, als das dasselbe umgebende Holzkohlepulver, so daſs dieses die Ofenwände schützt.

Auch Legierungen können in diesem Ofen erhalten werden. Aluminium- und Siliciumbronzen kann man durch Zusatz von Kupfer zu den entsprechenden Oxyden in diesem Ofen darstellen. (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 308—12.)

Aluminiumbronze mit 10 p. c. Aluminium und 90 p. c. Kupfer hat eine schön goldene Farbe, welche beständig ist, und zeigt 100 000 Pfd. Zugfestigkeit pro Quadratzoll, welche sich durch Umschmelzen auf 109 000 Pfd. steigert. Sie ist hart, zähe und widerstandsfähiger, als jede andere in Anwendung befindliche Legierung. Alle Sorten Aluminiumbronze geben feine Güsse und beim Umschmelzen keine Verluste, wie Zinklegierungen. Die Legierung mit 5 p. c. Aluminium gleicht in Farbe dem 18karätigen Gold, verliert ihren Glanz nicht leicht und hat 68 000 Pfd. Zugfestigkeit pro Quadratzoll. Eine Legierung mit 2—3 p. c. Aluminium ist fester als Messing, besitzt gröſsere Farbenbeständigkeit und ersetzt dasselbe vorzüglich. Steigt der Aluminiumgehalt auf 13 p. c., so wird die Legierung sehr hart, brüchig, rötlich von Farbe und bei noch mehr schwarzgrau. Bemerkenswerte Resultate erhält man bei Zusatz geringer Mengen Aluminium zu Kupfer und Nickel. Eine solche Legierung zerriſs bei 110 000 Pfd. Belastung pro Quadratzoll bei 33 p. c. Verlängerung, während eine zehnprozentige Aluminiumbronze bei 109 000 Pfd. zerriſs. Fügt man 10—25 p. c. Kupfer zu reinem Aluminium, so wachsen Härte und Zähigkeit bedeutend, und es entsteht eine umfangreicher Anwendung fähige Legierung. Eine Legierung aus Kupfer, Nickel und Zink mit einigen Prozenten Aluminium, *Herkulesmetall* genannt, hat 105 000 Pfd. Zugfestigkeit und reiſst ohne Verlängerung. Auch lassen sich ohne Schwierigkeit Legierungen von Eisen mit Aluminium herstellen. Die Wirkung von Silicium in geringen Mengen auf Kupfer ist in bezug auf die Zugfestigkeit gröſser, als bei Aluminium. Schon 5 p. c. davon geben eine sehr brüchige Legierung mit grauschwarzer Farbe. Das Silicium wirkt in gewisser Hinsicht als ein Fluſsmittel auf im Kupfer enthaltene Oxyde, indem dasselbe das Kupfer homogener macht. Die hohe Leitungsfähigkeit für Elektrizität macht das Siliciumkupfer vorzüglich geeignet für Telegraphen- und Telephondraht. Das Element *Bor* scheint auf Kupfer eine ähnliche Wirkung zu haben, wie Kohlenstoff auf Eisen. Ein geringer Gehalt daran im Kupfer erhöht die Festigkeit auf 50 000—60 000 Pfd. pro Quadratzoll, ohne merklich die Leitungsfähigkeit zu verringern.

Aluminiumbronze mit 10 p. c. Aluminium ist ein vorzügliches Antifriktionsmetall, hat in bezug auf Härte, Dehnbarkeit und Abnutzbarkeit die Eigenschaften des besten Stahlbleches. Die fünfprozentige Legierung hat Farbe und Glanz des Goldes und wird nicht korrodiert.

Aluminiumsilber, eine Legierung von Aluminium, Nickel und Kupfer giebt, wie Herkulesmetall, oder zu Neusilber hinzugefügt, Material für Tafelmesser, mit welchen man Hickoryholz schneiden kann. Aluminium kann in jeder Menge bis 8 p. c. dem Messing zugesetzt werden, wodurch dasselbe bald duktiler, bald anders gefärbt wird; immer aber nehmen Festigkeit und die Eigenschaft, der Corrosion zu widerstehen, zu. Eine Legierung aus 5,8 Aluminium, 26 Zink und 67 Kupfer erhöht die Festigkeit auf 96 000 Pfd. pro Quadratzoll; bei einer Zusammensetzung von resp. 3,67 und 30 beträgt die Zugfestigkeit rund 65 000 Pfd. bei 12 p. c. Verlängerung. Die Anwendung des Aluminiummessings kann vielfach für gewöhnliches Messing geschehen und in einzelnen Fällen auch Stahl und Eisen ersetzen. Die hochgradige Siliciumbronze hat gegossen eine Zugfestigkeit von 74 825 Pfd. pro Quadratzoll bei 18 p. c. Verlängerung, wenn sie aus dem Siliciumkupfer A hergestellt ist, und kostet 19 cts. pro Pfd.; sie soll mit Phosphorbronze hinsichtlich Preis und Verwendung konkurrieren. Sie ist besser als Phosphorbronze, aber nicht so gut, wie die Aluminiumlegierungen.

Nochmals zusammengefaſst, sind die Eigenschaften der Cowles'schen Aluminiumbronze und des Aluminiumsilbers folgende: Groſse Zugfestigkeit; eben so groſse Widerstandsfähigkeit gegen Druck wie bester Stahl; Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit; gröſsere relative Festigkeit als Messing; vorzügliche Guſseigenschaften; gutes Verhalten unter Schneidwerkzeugen; groſser Widerstand gegen Corrosion, Oxydation und schwefelnde Agenzien; leicht zu gieſsen, zu walzen und zu schmieden; Erhaltung konstanter Zusammensetzung beim Umschmelzen; nach Erfordernis Härte und Weichheit durch Tempern; Annahme einer feinen Appretur; groſser Glanz und schöne Farbe; Wohlfeilheit; wohlklingender Silberton; Homogenität; hoher elektrischer Widerstand; Widerstand gegen die galvanische Wirkung in Flüssigkeiten. (Aluminium and its Alloys, etc. Cleveland, Ohio, Okt. 1885; B.- u. H.-Z. **45**. 8—9.)

4. Organische Chemie.

Hanriot, *Über die pyrogene Zersetzung der Säuren der Fettreihe.* Die Gesetze der pyrogenen Zersetzung der mehratomigen Säuren der Fettreihe sind noch wenig bekannt, da diese Säuren hierbei zahlreiche Zersetzungsprodukte und darunter besonders Ketone geben, welche man nicht durch eine einfache Relation damit in Beziehung bringen kann. Der Vf. hat die Zersetzung folgender Säuren bei Gegenwart von gelöschtem Kalke bestimmt.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$. Wird Calciumsuccinat mit überschüssigem, gelöschtem Kalke erhitzt, so entsteht nur eine geringe Menge flüssiger Produkte, dagegen entwickeln sich reichliche Mengen Gas, welches aus Kohlensäure und Äthan besteht. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_4 = 2CO_2 + C_2H_6.$$

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$. Dieselbe war aus Stearinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure dargestellt worden. Ihr Schmelzpunkt betrug 131°. Mit Kalk behandelt, lieferte sie ein Gemenge von Kohlensäure und Butan:

$$C_6H_{10}O_4 = 2CO_2 + C_4H_{10}.$$

Glykolsäure, $C_2H_4O_3$. Das Calciumglykolat widersteht der Zersetzung durch die Wärme weit besser, man muſs fast bis zum Glühen erhitzen, um die Zersetzung zu bewirken. Es bildet sich eine kleine Menge flüssiger Produkte, welche keinen Methylalkohol enthalten. Die entwickelten Gase bestehen aus Methan (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.). Die Zersetzung scheint sehr verwickelt zu sein, denn in der Retorte findet man eine kleine Menge Kohle, gemischt mit dem überschüssigen Kalke.

Milchsäure, $C_3H_6O_3$. Diese lieferte bei der Zersetzung Alkohol, welcher sich nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3 = CO_2 + C_2H_6O$$

bildet.

Die Ausbeute an letzterem ist um so gröſser, je mehr man Kalk nimmt, und je langsamer man die Temperatur steigert. Der Vf. hat 25 p. c. der theoretischen Menge er-

halten. Diese Zersetzung ist insofern von Interesse, als sie einen Weg zeigt, durch welchen man von der Glykose zum Alkohol ohne Gärung gelangen kann.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$. Sie giebt bei einer Destillation mit überschüssigem Kalke eine kleine Menge Aldehyd.

Alle fünf Säuren zersetzen sich also in sehr einfacher Weise unter Abspaltung von Kohlensäure, nur die Glykolsäure erleidet eine tiefere Zersetzung, wahrscheinlich wegen der dazu nötigen höheren Temperatur. (C. r. **101.** 1156—58. [7.*] Dez. 1885.)

H. Carette, *Über die Oxydation der Sebacinsäure.* Die Oxydationsprodukte der Sebacinsäure sind schon öfter mit widersprechenden Resultaten untersucht worden. Der Vf. hat deshalb den Gegenstand von neuem aufgenommen und bei Anwendung von drei verschiedenen Oxydationsmitteln (neutrales Kaliumpermanganat, dasselbe mit Zusatz von Schwefelsäure und endlich Salpetersäure) identische Oxydationsprodukte erhalten, nämlich *Bernsteinsäure*, $C_8H_6O_8$, und eine Säure von der Formel der Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, welche indessen mit dieser nur isomer, dagegen identisch mit der von Reboul, aus normalem Propylendibromid erhaltenen normalen *Propylendicarbonsäure* ist: *Isobrenzweinsäure.* Außerdem konnte noch aus den Mutterlaugen der letzteren Adipinsäure isoliert werden. (C. r. **101.** 1498—1501. [28.*] Dez. 1885.)

Louis Bell, *Die optischen Eigenschaften der Äpfelsäure und Weinsäure.* (Amer. Chem. Journ. **7.** 120—28. Chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)

Haller, *Darstellung des Benzoylcyanessigäthers und des Cyanacetophenons.* In einer früheren Arbeit (**82.** 584) hat der Vf. gezeigt, daſs der Natriummalonsäureäther mit Chlorcyan behandelt, eine Cyanverbindung von der Formel: $CH\left\langle\begin{matrix}CN\\(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$, giebt, welche eine saure Reaktion hat und mit Basen gut bestimmte Salze liefert. Mit Held (**85.** 586) hat er ferner nachgewiesen, daſs der Acetessigäther sich ebenso verhält.

Der *Benzoylacetessigäther*, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, welcher eine analoge Konstitution hat, giebt bei derselben Behandlung *Benzoylcyanessigäther* nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCN = NaCl + C_6H_5.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right..$$

Um diesen Äther zu erhalten, löst man 2,4 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol und setzt der erkalteten Lösung 20 g Benzoylessigäther hinzu. Das Gemenge wird dann mit einem Strome von trocknem Chlorcyan behandelt, bis ein Teil des Produktes mit Wasser verdünnt keine alkalische Reaktion mehr giebt. In diesem Momente filtriert man; die Flüssigkeit wird durch Eindampfen konzentriert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der Äther geschüttelt. Dies hat den Zweck, den nicht in Reaktion getretenen Benzoylessigäther zu beseitigen. Die wässerige Flüssigkeit, vom Äther getrennt, wird durch Schwefelsäure gesättigt und dann von neuem mehrere Male mit Äther gewaschen. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen eine rötliche Flüssigkeit, welche schlieſslich allmählich krystallisiert. Man reinigt das Produkt durch Abpressen zwischen Flieſspapier und abermalige Krystallisation.

Der so erhaltene Körper bildet schöne, prismatische, durchsichtige, harte, in Alkohol, Äther, Kali und Natriumcarbonat lösliche Krystalle. Er schmilzt bei 37,5°. Seine alkoholische Lösung hat eine stark saure Reaktion und giebt mit Eisensalzen eine schöne rote Färbung. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{11}NO_3$. Wie seine Analogen verbindet sich der Benzoylcyanessigäther mit Basen zu Salzen; das Barium- und Calciumsalz wurde dargestellt und analysiert.

Einwirkung einer gesättigten Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol auf *Benzoylcyanessigäther*. Der Zweck dieser Behandlung war, den Benzoylmalonsäureäther zu erhalten nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. + HCl + C_2H_5OH + H_2O$$
$$= C_6H_5.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. + NH_4Cl.$$

Die Reaktion verläuft indessen anders; wenn man das Gemenge einige Zeit sich selbst überläſst, so entwickelt sich Kohlensäure, und allmählich scheidet sich Chlorammonium ab. Die teilweise im Vakuum abgedampfte Flüssigkeit scheidet nach der Sättigung mit Natriumcarbonat einen öligen Körper ab, welchen man durch Äther abhebt. Durch Abdampfen des Äthers erhält man das Öl wieder, welches ein Gemenge von Benzoeäther und Essigäther ist. Die alkalische Lösung enthält kleine Mengen von nicht in Reaktion getretenen Benzoylcyanessigäther. Die Salzsäure reagiert also nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH\langle{}^{CN}_{CO_2.C_2H_5} + HCl + C_2H_6O + 2H_2O$$
$$= C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + CO_2 + NH_4Cl.$$

Einwirkung von siedendem Wasser auf Benzoylcyanessigäther. 5 g Benzoylcyanessigäther wurden in 600 g Wasser gelöst und zwölf Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt. Die Reaktion wurde unterbrochen, sobald sich keine Kohlensäure mehr entwickelte und dann die Lösung filtriert. Nach dem Abkühlen erfüllte sich die Flüssigkeit mit kleinen, weifsen, verfilzten, in Alkohol und Äther löslichen, bei 76,5° schmelzenden Nadeln von der Formel C_9H_7NO. Der Körper ist also nichts anderes als *Cyanacetophenon*, gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH\langle{}^{CN}_{CO_2.C_2H_5} + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_6H_5-CO-CH_2-CN.$$

Seiner Bildungsweise entsprechend, enthält dieses Keton eine CH_2-Gruppe zwischen zwei elektronegativen Gruppen, und demnach mufs nach Analogie die Verbindung eine Säurefunktion besitzen. In der That reagiert sie sauer, löst sich in Natron und scheint damit eine krystallisierte Verbindung zu geben. Wenn dieses die wahre Konstitution ist, so wird man zu dem Benzoylessigäther aufsteigen können, indem man die alkoholische Lösung dieses Ketons mit Salzsäure sättigt. Wenn andererseits die vorausgesehene Reaktion eintritt, so würde sie gestatten, denselben Benzoylessigäther aus dem Bromacetophenon darzustellen, nachdem man dieses zuvor in das Cyanacetophenon umgewandelt hat. (C. r. **101.** 1270—73. [14.*] Dez. 1885.]

L. Th. Reicher, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Bernsteinsäureäthers durch kaustisches Natron.* Die Versuche wurden bei einer Temperatur von ± 9,4° in derselben Weise ausgeführt, wie die über die Verseifung der Äther der einbasischen Fettsäuren (LIEB. Ann. **228.** 257). Als der Vf. aus den titrimetrischen Resultaten den Wert von K berechnete, so konnte er sich überzeugen, dafs die Geschwindigkeit der Reaktion nicht der Formel:

$$C_4H_4(C_2H_5)_2O_4 + 2NaOH = C_4H_4Na_2O_4 + 2C_2H_5OH$$

entspricht. In der That geht aus den folgenden Tabellen hervor, dafs die Werte von K nicht konstant sind.

Erste Versuchsreihe.

Nr.	240 t	T	Werte von K
1	0	95,52	—
2	357	89,62	1,56
3	784	84,82	1,38
4	1282	79,83	1,33
5	1792	76,69	1,24
6	19 Stunden	24,40	

Zweite Versuchsreihe.

Nr.	240 t	T	Werte von K
1	0	90,55	1,27
2	1301	76,17	1,16
3	2471	68,61	1,00
4	4942	59,10	
5	24 Stunden	20,49	
6	53 „	20,46	

Dritte Versuchsreihe.

(Bei diesen Versuchen wartete man fünfzehn Minuten, bevor man die erste zur Analyse bestimmte Portion entnahm.)

Nr.	240 t	T	Werte von K
1	0	91,96	—
2	2376	83,13	0,75
3	4133	78,63	0,73
4	5656	75,33	0,73
5	24 Stunden	53,47	—
6	48 „	53,67	—

Vierte Versuchsreihe.

(Nach der Darstellung des Gemenges wartete man fünfundvierzig Minuten, bevor man die erste Probe entnahm.)

Nr.	240 t	T	Werte von K
1	0	47,69	—
2	3671	43,24	0,65
3	5832	41,24	0,63
4	10354	37,80	0,65
5	26 Stunden	21,34	—
6	50 „	20,84	—

Fünfte Versuchsreihe.

(Man wartete vor der Entnahme der ersten Probe zwei Stunden.)

Nr.	240 t	T	Werte von K
1	0	31,82	—
2	3695	30,24	0,63
3	7968	28,75	0,62
4	9846	28,28	0,59
5	11072	27,80	0,62
6	48 Stunden	17,88	—

Man sieht, daſs bei jeder Versuchsreihe der Wert von K kleiner wird, je längere Zeit seit Beginn des Versuches verflossen, und daſs die Werte von K groſse Differenzen untereinander zeigen.

Diese Thatsache steht in Harmonie mit der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktion des Natrons auf die Äther der einbasischen und zweibasischen Säuren.

Denn während die Verseifung der einbasischen Säuren ohne Bildung von Zwischenprodukten erfolgt, muſs man bei den zweibasischen zwei bestimmte Phasen unterscheiden, welche sich durch die Formeln:

$$C_4H_4(C_2H_5)_2O_4 + NaOH = C_4H_4Na(C_2H_5)O_4 + C_2H_5OH,$$
$$C_4H_4Na(C_2H_5)O_4 + NaOH = C_4H_4Na_2O_4 + C_2H_5OH,$$

ausdrücken lassen. Trägt man dem Faktum, daſs die Werte von K in den beiden ersten Versuchsreihen abnehmen, Rechnung, so gelangt man zu der Überzeugung, daſs die Reaktion, welche der ersten Formel entspricht, mit gröſserer Geschwindigkeit verläuft, als die nach der zweiten.

Zugleich aber ist auch klar, daſs es möglich ist, die Natur dieser letzteren zu bestimmen. Denn wenn man die Resultate der Versuche 3, 4 und 5, bei denen man die Proben zur Untersuchung immer erst eine gewisse Zeit nach Beginn der Reaktion entnahm, vergleicht, so überzeugt man sich, daſs die Umwandlung des Bernsteinsäureäthers in Natriumäthylsuccinat nach zwei Stunden fast vollständig ist. Man kann deshalb als Konstante für die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion den Wert 0,6 annehmen. (Maandblad voor natuurwetenschappen **12.** 105; Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4.** 350—53. Nov. 1885.)

L. Th. Reicher, *Über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Basen.* Die Wechselwirkung zwischen Chloralhydrat und Basen wird gewöhnlich durch die Gleichung:

$$CCl_3COH(H_2O) + NaOH = CCl_3H + HCO_2Na + H_2O$$

ausgedrückt. Der Vf. wollte die Geschwindigkeit dieser Reaktion nach der Methode studieren, die er bei seinen Untersuchungen über die Verseifung einiger ätherartigen Verbindungen angewendet hat, kam aber hierbei auf unerwartete Resultate, welche zeigen, daſs die Einwirkung nicht genau der obigen Formel entspricht. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, daſs die Geschwindigkeit der Umwandlung des Chloralhydrats durch überschüssiges Natron bei mittlerer Temperatur so groſs ist, daſs man der Erscheinung nicht folgen kann, und der Vf. hatte sich demnach entschlossen, seine Versuche bei 0° auszuführen. Das Natron wurde in sehr geringem Überschuſs angewendet. Folgendes sind die Resultate:

Einwirkung von kaustischem Natron.

Nr.	240 t	T	K
1	0	28,68	—
2	181	26,70	3,52
3	386	24,67	3,63
4	587	23,13	3,71
5	775	21,77	3,82
6	5 Stunden	10,89	—

Einwirkung von Baryt.

Nr.	240 t	T	K
1	0	28,40	—
2	175	25,93	4,65
3	354	23,79	4,81
4	520	22,13	4,93
5	734	20,22	5,20
6	4 Stunden	10,38	—

Es folgt aus diesen Tabellen, daſs die Werte von K (vergl. Lieb. Ann. **228**. 257) nicht untereinander übereinstimmen, und daſs demnach die von dem Vf. (a. a. O.) gegebenen Formeln dem Gange der Reaktion nicht entsprechen. Die Unregelmäſsigkeit erklärt sich, wenn man annimmt, daſs die Relation zwischen der Konzentrationsverminderung und der Konzentration selbst, welche als Basis für die Rechnung angenommen ist, nicht existiert, oder daſs die oben gegebene Formel der Einwirkung nicht entspricht.

Nun aber machen die von dem Vf. über die Verseifung ausgeführten Versuche die Genauigkeit der Prämissen, welche als Base für die Berechnung von K gedient haben, sehr wahrscheinlich, und es bleibt daher zur Erklärung der Anomalie nur die zweite Hypothese möglich.

Was die Natur der Störungen betrifft, welche bei der Einwirkung von Basen auf Chloral ins Spiel treten müssen, so glaubt der Vf. annehmen zu müssen, daſs sie ihren Ursprung in der von dem Chloralhydrat auf die Basen ausgeübten Affinität haben, denn man kann annehmen, daſs der genannte Körper schwach saure Eigenschaften besitzt und mit den Basen Verbindungen giebt, die den Alkoholaten vergleichbar sind.

Diese Annahme wird durch die wohlbekannte Thatsache unterstützt, daſs der Aldehyd sich mit Ammoniak verbindet, und es ist vorauszusetzen, daſs diese Eigenschaft durch Substitution von Chlor für Wasserstoff noch gesteigert wird. Hiernach müssen zwei verschiedene Reaktionen eintreten:

a. $CCl_3COH(H_2O) + NaOH = CCl_3CONa(H_2O) + H_2O.$
b. $CCl_3CONa(H_2O) + NaOH = CCl_3H + NaOH + HCO_2 + H_2O.$

Das überschüssige Natron würde nicht auf das Chloralhydrat, sondern auf die Natronverbindung einwirken.

Um dieser Auffassung eine mathematische Form zu geben und die Versuche damit zu kontrollieren, kann man sich folgender Daten bedienen.

Es sei C die Konzentration des Natrons, $C - C\infty$ die des Chlorals, so hat man in der Form von CCl_3CONa die Menge $C - C\infty$ und in der Form von freiem Natron $C - (C - C\infty) = C\infty$; die Differenzialgleichung wird alsdann:

$$-\frac{dc}{dt} = kC\infty(C-C\infty),$$

woraus man durch Integration erhält:

$$-\text{log. nat.}\ (C-C\infty) = kC\infty t + \text{Konst.}$$

Auf dieselbe Weise wie früher (a. a. O.) leitet man hieraus die Relation ab:

$$K = \frac{1}{C\infty t}\ \text{log. nat.}\ \frac{C_a - C\infty}{C_n - C\infty}$$

und dann:

$$K = \frac{2{,}3025 \times 25}{T\infty tN}\ \text{log.}\ \frac{T_a - T\infty}{T_n - T\infty}.$$

Berechnet man mit dieser Formel die Werte von K aus den zitierten Versuchen, so hat man:

Erster Versuch	Zweiter Versuch
8,94	12,1
8,85	12,0
8,78	11,8
8,70	11,2

Werte, welche viel besser unter sich übereinstimmen, als die oben berechneten, und die infolge dessen zu Gunsten der unter a. und b. gegebenen Reaktionsformeln sprechen. (Maandblad voor natuurwetenschappen **12.** 78. 1885; Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas. **4.** 347—50. Nov. 1885.)

Ch. M. Van Deventer, *Einwirkung von Kali auf überschüssiges Chloralhydrat.* Die von Reicher (siehe die vorstehende Notiz) erhaltenen Resultate haben den Vf. zu einigen weiteren Beobachtungen veranlaſst. Eine Lösung von Chloralhydrat, mit etwas Kali versetzt, gab mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, welcher seine Farbe beim Sieden nicht änderte, obgleich (im Verhältnis zum Sulfat) das Kali im Überschuſs war; Ätzsublimat brachte einen rotbraunen Niederschlag hervor. Weder der eine, noch der andere gab nach dem Trocknen, beim Erhitzen mit Kali, Chloroform. In dem Kupferniederschlag fand man Schwefelsäure, in dem Quecksilberniederschlag Chlor; es können demnach basische Salze sein.

Mit Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Zink- und Aluminiumsalzen hat der Vf. bei Gegenwart von Chloralhydrat in der Einwirkung von Kali keinen Unterschied gemerkt. Der blaue Niederschlag, welcher durch Kaliumeisencyanür in einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid hervorgebracht wird, wird violett, wenn man dem Kali einen Überschuſs von Chloralhydrat zusetzt. Der braune Niederschlag von Kupfereisencyanür wird durch Kali bei Gegenwart von überschüssigem Chloralhydrat weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen.

Butylchloral giebt mit Kali allein leicht Allylenchlorid, welches unlöslich in Wasser ist; bei Gegenwart von überschüssigem Chloralhydrat wird es nicht zersetzt, selbst nicht nach mehreren Stunden.

Es scheint demnach, daſs in einigen Fällen das Kali durch überschüssiges Chloralhydrat theilweise oder ganz inaktiv wird. (Maandblad voor natuurwetenschappen **12.** **108**; Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **4.** 353—354. Nov. 1885.)

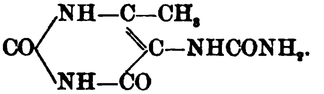
S. Hoogewerff und **W. A. Van Dorp,** *Über die Oxydationsprodukte des Isochinolins durch Kaliumpermanganat.* Die Vff. zeigen in dieser Untersuchung, daſs das Isochinolin durch das genannte Oxydationsmittel unter anderen Phtalsäure (Benzoldicarbonsäure) und Cinchomernsäure (Dicarbopyridinsäure) giebt. Sie knüpfen daran Erörterungen über die Konstitution des Isochinolins.

Sie beschäftigen sich weiter mit der Darstellung des Isochinolins und seiner Homologen auf synthetischem Wege. Metzger hat bereits ein Verfahren angegeben, nach welchem diese Synthese ausgeführt werden kann. Vielleicht kann man auch zum Ziele gelangen, wenn man vom Benzylamin, dessen Darstellung durch die neuesten Untersuchungen von Hofmann (Ber. Chem. Ges. **18.** 2738) sehr erleichtert worden ist, ausgeht. (Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas. **4.** 285—293. Nov. 1885. Delft und Amsterdam.)

Ad. Wurtz und **Henninger,** *Über die Einwirkung von Chloroxykohlensäureäthern auf Kaliumcyanat.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7.** 128—138. C.-Bl. 1885. 565.)

Robert Behrend, *II. Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe* (vgl. **85.** 679). Eine Reihe von Versuchen, aus dem in der ersten Abhandlung beschriebenen Hydroxyxanthin Wasser abzuspalten, blieb erfolglos; bessere Resultate hoffte Vf. bei einem Methylhydroxyxanthin zu erhalten. Jedoch auch diese Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Zur Darstellung des Methylhydroxyxanthins geht man vom Brommethyluracil (**85.** 679) aus, welches letztere man am bequemsten aus Methyluracil, in Schwefelkohlenstoff gelöst, und Brom erhält. Dieses wird mit Ammoniak auf 150° erhitzt, wobei sich *Amidomethyluracil*, $C_5H_5(NH_2)N_2O_2 + H_2O$ (aus Alkohol umkrystallisiert, ist es wasserfrei), gewinnt; diese Verbindung zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen. Das salzsaure Salz enthält 1 Mol., das Platindoppelsalz 2 Mol. Krystallwasser. Das salzsaure Methylamidouracil setzt sich mit Kaliumcyanat in *Methylhydroxyxanthin*, $C_6H_8N_4O_3 + 2H_2O$, um. Von den 2 Mol. Wasser gehen $1^1/_2$ bei 100° schnell fort, der Rest viel langsamer, schnell und vollständig erst bei 150—160°. Über Schwefelsäure verliert der Körper allmählich Wasser. Die Strukturformel findet in folgendem ihren Ausdruck:



Mit Chlorwasser erwärmt und zur Trockne verdampft, liefert der Rückstand mit Ammoniak übergossen eine ziegelrote Masse, die sich in viel Ammoniak mit gelber Farbe löst. Dieselbe Reaktion zeigt auch das Amidomethyluracil. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 160—170° auf das Methylhydroxyxanthin unter Bildung von *acetyliertem Amidomethyluracil*, $C_5H_5N_2O_2NHCOCH_3 + {}^1/_2H_2O$, ein. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, dafs aus dem Methylhydroxyxanthin durch Essigsäureanhydrid Acetylamidomethyluracil, analog der von A. W. Hofmann (**82.** 219) beobachteten Spaltung des Harnstoffs durch dasselbe Reagens gebildet wird.

$$C_5H_5N_2O_2-HNCONH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_5H_5N_2O_2-NH(C_2H_3O) + (C_2H_3O)NH_2 + CO_2$$

analog:

$$CO(NH_2)_2 + (C_2H_3O)_2O = 2C_2H_3ONH_2 + CO_2.$$

Das Acetylamidomethyluracil entsteht auch beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Amidomethyluracil auf 160—180°.

Das schon früher (l. c.) beschriebene *Trimethyluracil* gewinnt man in gröfserer Menge und reiner, sobald man das bei 180° getrocknete Kalisalz des Methyluracils, $C_5H_5KN_2O_2$, mit der dreifachen Menge von Jodäthyl auf 150° erwärmt; es wird dabei merkwürdigerweise nicht nur das Kalium, sondern auch ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt. (Lieb. Ann. **231.** 248—256 [7. November und 3. Dezember 1885]. Physikalisch-chemisches Laboratorium d. Universität Leipzig.)

W. A. Noyes, *Über die Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid. II.* (vgl. Amer. Chem. Journ. **5.** 97). o-Bromtoluol wird durch rotes Blutlaugensalz sehr schwer in o-Brombenzoesäure übergeführt. Paratoluolsulfamid geht beim Kochen mit Kalilauge und Kaliumferricyanid in *Parasulfaminbenzoesäure* über, welche bei 280° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Ihr Bariumsalz enthält 5 Mol. Krystallwasser, wenn dasselbe aus der abgekühlten Lösung auskrystallisiert, dagegen nur 2 Mol. Wasser, wenn es sich aus heifsen Lösungen abscheidet. (Amer. Chem. Journ. **7.** 145—149.)

W. A. Noyes und **W. E. Moses,** *Oxydation von Metanitrotoluol.* Die Vff. wiesen nach, dafs beim Kochen von Metanitrotoluol mit Kalilauge und Kaliumferricyanid nur sehr schwer Metanitrobenzoesäure gebildet wird. (Amer. Chem. Journ. **7.** 149—152. 19. Mai 1885. Universität von Tenessee.)

Istrati, *Über die gechlorten Äthylbenzole.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6.** 367—432 und 475—506; C.-Bl. 1884. 706.)

7. Analytische Chemie.

Rosenstiehl und **Lauth,** *Über das p-Toluidinsulfat als Reagens für Salpetersäure.* Wenn man Salpetersäure in eine Lösung von p-Toluidinsulfat giefst, so erhält man eine blaue Fällung, welche in Violett, Rot und schliefslich in Gelblichbraun übergeht. Die Vff. haben diese Reaktion benützt, um die Gegenwart des p-Toluidins nachzuweisen. Dieselbe kann auch zum Nachweis der Salpetersäure dienen.

Man setzt zu der fraglichen Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung von p-Toluidinsulfat und fügt ein gleiches Volum Schwefelsäure zu, so dafs sich zwei Schichten bilden, an deren Trennungsfläche bei Gegenwart von Salpetersäure eine blaue Färbung eintritt, die den obigen Farbenwechsel zeigt. Wenn Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate oder Permanganate vorhanden sind, so tritt ebenfalls eine Blaufärbung ein, welche mitunter so intensiv ist, dafs sie die durch eine geringe Menge Nitrat veranlafste überdeckt. Anilinsulfat giebt keine Färbung. Mischt man aber die Salze der beiden Basen, so erhält man eine sehr empfindliche Reaktion. Man kann demnach mit Vorteil das reine p-Toluidin durch eine Lösung von Fuchsinanilin in verdünnter Schwefelsäure anwenden. Hiermit läfst sich noch $^1/_{82000}$ Salpetersäure nachweisen. Brucin giebt noch $^1/_{256000}$ an.

Das empfindlichste Reagens ist indessen Diphenylamin, welches in folgender Weise gebraucht wird.

Man setzt einige Tropfen Diphenylaminsulfat und dann Schwefelsäure zu der zu untersuchenden Flüssigkeit. Hierbei tritt eine sehr bestimmte Blaufärbung auf, selbst wenn $^1/_{1500000}$ Salpetersäure zugegen ist.

Obwohl das p-Toluidin weniger empfindlich ist, als das Brucin und das Diphenylamin, so ist es doch vorzuziehen, weil es mit salpetriger Säure, Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure keine Reaktion giebt. Die salpetrige Säure giebt mit p-Toluidin eine gelbe Färbung, welche nach einiger Zeit rot wird infolge der Umwandlung der salpetrigen Säure in Salpetersäure.

Um die Salpetersäure neben einer grofsen Menge salpetriger Säure zu erkennen, zerstört man letztere durch Harnstoff. Man setzt einen Überschufs von Harnstoff zu der Lösung, dann allmählich Essigsäure, bis in der Kälte keine Gasentwickelung stattfindet. Hierauf wird im Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und auf Salpetersäure geprüft. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 496—497. 1. Dez. 1885.)

A. Béhal, *Nachweis der Salpetersäure und Chlorsäure.* Diese Methode beruht auf der Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak und der Chlorate zu Chloriden durch naszierenden Wasserstoff. Es wird zuvor einer Lösung vorausgesetzt, die weder Ammoniak, noch eine durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung fällbare Säure enthält. Man setzt zu der Lösung der beiden Salze etwa das doppelte Volum konzentrierter Kalilauge, erhitzt zum Sieden und prüft durch rotes Lackmus, ob sich Ammoniak entwickelt. Hierauf steckt man ein Stück Zinkblech hinein, setzt einen Tropfen Kupfervitriollösung hinzu und erhält es 5—6 Minuten lang im Sieden; bläut sich das Papier, so ist die Gegenwart von Salpetersäure nachgewiesen. Hierauf dekantiert man einen kleinen Teil der Flüssigkeit, säuert stark mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Die Bildung des weifsen Niederschlags ist ein Beweis für die ursprüngliche Gegenwart von Chlorat. Es sei nun der Fall angenommen, dafs die Flüssigkeit ammoniakalisch ist und aufser Salpetersäure und Chlorsäure noch Säuren enthält, die durch Silbernitrat aus saurer Lösung gefällt werden. Man erhitzt einen kleinen Teil der Flüssigkeit mit überschüssigem Kali zum Sieden, um alles Ammoniak zu verjagen, setzt dann Zinkblech und einen Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, erhitzt 5—6 Minuten lang zum Sieden und prüft mit Lackmus. Ein Blauwerden desselben zeigt Nitrat an. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird dann mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat versetzt und der entstandene Niederschlag filtriert.

Ein kleiner Teil des Filtrats wird mit überschüssigem Kali versetzt, wodurch sich ein brauner Niederschlag von Silberoxyd bildet. Man steckt einen Zinkblechstreifen hinein, erhitzt 5—6 Minuten lang zum Sieden, dekantiert einen kleinen Teil der Flüssigkeit, säuert mit Salpetersäure an und prüft abermals mit Silbernitrat auf Chlorat. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 490—492. 1. Dez. 1885.)

G. W. Lehmann und **W. Mager**, *Bestimmung von Arsenik in Erzen und metallischem Kupfer.* (Amer. Chem. Journ. **7.** 112—113.)

K. J. Bayer, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Thonerde.* Dieselbe beruht auf folgenden Prinzipien. Nimmt man eine bestimmte Menge Alaunlösung und fügt Normalnatronlauge hinzu, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat, so erhält man eine alkalische Thonerdelösung neben den Sulfaten von Natron und Kali. Versetzt man diese mit etwas Lackmustinktur und titriert genau mit Normalschwefelsäure bis zur eben beginnenden Rötung (was trotz der sich ausscheidenden Thonerde bei einiger Vorsicht sehr genau geschehen kann), so benötigt man hierzu eine Anzahl von Kubikzentimetern Schwefelsäure, die weit geringer ist, als die oben verwendete Menge Normalnatronlauge, nach folgender Gleichung:

$$Al_2O_3.3SO_3 + 6NaO + yNaO = Al_2O_3.3NaO + 3(NaO.SO_3) + yNaO.$$

Durch Titration werden hier nur die an die Thonerde gebundenen 3NaO und die überschüssig zugesetzten yNaO angezeigt.

Die Differenz zwischen der bei der Titration gebrauchten Normalschwefelsäure und der ursprünglich zugesetzten Normalnatronlauge giebt die Menge Normalnatronlauge an, welche der zur vollständigen Neutralisierung der vorhandenen Thonerde erforderlichen Menge Schwefelsäure entspricht.

Wenn man andererseits zu einer mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normalnatronlauge versetzten Alaunlösung Tropäolin als Indikator giebt und soviel Normalschwefelsäure hinzufügt, bis sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde wieder gelöst hat, d. h. die rein zitronengelbe Färbung des Tropäolins in Orange überzugehen beginnt, so werden hierzu genau die der ursprünglich angewendeten Normalnatronlauge entsprechenden Kubikzentimeter Normalschwefelsäure verbraucht. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 542—546. Dez. [20. April] 1885. Petersburg.)

P. Carles, *Prüfung der ätherischen Öle.* Zum Nachweis einer Verfälschung der ätherischen Öle mit Alkohol sind drei Methoden in Gebrauch.

1. Das verdichtete Öl wird mit seinem gleichen Volum Olivenöl oder einem anderen fetten Öl geschüttelt. Bleibt das Gemisch klar, so wird das Öl als reines angesehen; wird es aber dauernd trübe, so schliefst man daraus auf eine Verfälschung mit Alkohol. Diese Trübung wird durch die Abscheidung des Alkohols bewirkt, welcher in fetten Ölen unlöslich ist.

2. Das verdichtete Öl wird mit dem gleichen Volum destillierten Wasser geschüttelt. Zu diesem Zweck giefst man in ein mit Stöpsel zu verschliefsendes Rohr Wasser bis zu einer Marke, giefst dann ein gleiches Volum Öl auf, verschliefst, schüttelt lebhaft und läfst die beiden Schichten durch ruhiges Stehen wieder absetzen. Bleibt hiernach die Farbe des Wassers und des Öles ungeändert, so war letzteres rein; im anderen Fall geht der Alkohol in das Wasser über und das Niveau des letzteren steigt über die Marke.

3. Ein gegebenes Volum des zu untersuchenden Öles wird mit einem Stück getrocknetem Chlorcalcium geschüttelt. Bleibt das Salz unverändert, so ist das Öl rein, wird es aber weich oder flüssig, so deutet dieses auf Gegenwart von Alkohol, der von dem Salz angezogen wurde. Aus dem Grade der Erweichung läfst sich auf die Menge des Alkohols schliefsen.

Der Vf. hatte verschiedene Sorten Zitronenöl zu prüfen und bediente sich dabei der angegebenen Methode. Alle Öle verhielten sich bei der ersten Probe ganz korrekt, während dasjenige, welches den angenehmsten Geruch besafs, bei der Prüfung mit Wasser und Calcium einen Alkoholgehalt von etwa 20 p. c. zeigte. Dieser Mangel an Übereinstimmung erschien unerklärlich und deshalb wurden 50 ccm des fraglichen Öles der fraktionierten Destillation unterworfen; das Öl begann bei 79° zu sieden und die zuerst übergegangenen 10 ccm waren fast reiner Alkohol.

Hieraus ergiebt sich die Unzuverlässigkeit der Probe mit fetten Ölen. Um zu finden, bis zu welcher Grenze ein ätherisches Öl mit Alkohol vermischt werden kann, ohne bei der Prüfung mit fettem Öle als verfälscht erkannt zu werden, wurde reines Citronenöl mit 5, 10, 15, 20, 25, 30 p. c. Alkohol von 99 p. c. vermischt und dann in der oben angegebenen Weise geprüft. Es ergab sich, dafs das Citronenöl seine Klarheit beim Schütteln erst verliert, wenn es 25 p. c. Alkohol enthält. Hierbei scheint überdies die Temperatur einen Einflufs zu üben, indem durch Erwärmen jene Grenze erhöht, durch Abkühlen erniedrigt wird.

Hiernach erachtet der Vf. nur die beiden Prüfungsmethoden mit Wasser und mit Chlorcalcium als sicher. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 529—30. 15. Dez. 1885.)

Kleine Mitteilungen.

Die Asbestindustrie. Asbest oder Amianth ist ein in seidenglänzenden Fasern vorkommendes, der Hauptsache nach aus kieselsaurer Magnesia bestehendes, der Hornblende verwandtes Mineral. Die dieses Mineral bildenden Fasern sind von verschiedener Länge, bald flachsartig lose, bald filzartig verworren oder gar steinartig fest verwachsen. Die Farbe ist weifs, bräunlichgrau oder hellgrünlich. Sehr häufig findet sich der Asbest im Serpentingebirge, Gänge von verschiedener Mächtigkeit bildend, wobei die Fasern quer zur Gangrichtung liegen. Die Festigkeit der Fasern ist meist sehr gering; jedenfalls ist ihre gröfste Festigkeit viel geringer, als die des Flachses.

Die eigentümliche Faserform und die Unverbrennlichkeit des Asbestes führte schon im Alter-

tume dazu, feuerfeste Gewebe aus demselben herzustellen, und auch in neuerer Zeit benutzte man dieses merkwürdige Mineral in gleicher Richtung zur Anfertigung von Feuerwehrkleidern, immerhin blieb aber bis vor etwa zehn Jahren die Benutzung des Asbestes eine sehr geringfügige, indem sich dieselbe eben nur auf gewisse feuerfeste Stoffe beschränkte. Die neuere Verwendung des Asbestes nimmt Bezug auf dessen große Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Wärme und Feuchtigkeit, und darauf hin hat sich eine bedeutende Asbestindustrie, besonders in England, Schottland und Italien, entwickelt, welche durch die im Dampfmaschinenbetriebe zutage tretende Neigung, mit möglichst hoch gespanntem Dampfe zu arbeiten, sehr begünstigt wurde, indem man infolge dessen dazu gedrängt wurde, für das bisherige Dichtungsmaterial für Dampfkessel und Dampfmaschinen anstatt des Hanfes ein den obwaltenden Umständen besser entsprechendes Material zu wählen. Wir entnehmen „Engineering" die folgenden Mitteilungen über die moderne Asbestindustrie.

Im Jahre 1879 vereinigten sich drei Firmen in England, welche bisher die Gewinnung und Verarbeitung des Asbestes einzeln betrieben hatten, zur United Asbestos Company, Limited, und diese Gesellschaft liefs nunmehr alle Regionen der italienischen Alpen durchforschen, wo man das Vorkommen von Asbest vermutete. Das Resultat war die Erschliefsung von etwa 180 Asbestgruben auf einer Bodenfläche von vier deutschen Quadratmeilen bis zu ungefähr 17 Meilen Entfernung von Mailand. Alle diese Fundorte wurden angekauft, und so sicherte sich die genannte Gesellschaft die besten italienischen Hilfsquellen für die Gewinnung eines ausgezeichneten Rohmaterials zum Betriebe ihrer Industrie.

Der italienische Asbest kommt in Gängen und Mulden vor, welche meistens durch Tagearbeit, wie im Steinbruchsbetrieb, auszubeuten sind, wobei man zum Bloslegen und Losbrechen in ausgedehnter Weise Dynamit benutzt. Die aus den Brüchen gewonnenen Stücke bestehen aus Bündeln harter Fasern, welche parallel nebeneinander liegen und fest miteinander verbunden sind. Die Färbung des Minerals ist hellgrau bis braun, und das Aussehen ähnelt im allgemeinen den abgeborstenen Stücken eines Baumstammes. Mit etwas Sorgfalt kann man zusammenhängende Fasern von mehreren Metern Länge davon trennen. Dieser italienische Asbest zeichnet sich durch Reinheit vor allen anderen Asbestsorten aus. Im übrigen ist der Asbest ein sehr weit verbreitetes Mineral, welches in Kanada, auf Korsika, in England, in Tirol und noch an vielen anderen Orten, aber von sehr verschiedenartiger Beschaffenheit gefunden wird. Anstatt der langen zu Bündeln vereinigter Fasern besteht der aufseritalienische Asbest aus kurzen Faserstücken, welche so fest miteinander verbunden sind, dafs das holzartige Aussehen der Bruchflächen nahezu verloren geht. Eine andere Eigentümlichkeit des italienischen Asbestes liegt darin, dafs er sich ähnlich dem Talksteine fettartig anfühlt. Bei der Verwendung des Materials zur Packung von Stopfbüchsen ist diese Eigenschaft sehr nützlich, indem dadurch die Anwendung eines besonderen Schmiermittels fast unnötig wird.

Die Asbestindustrie hat in England ihren Sitz an verschiedenen Orten, hauptsächlich aber zu Harefield. Alle diese Fabriken gehören der United Asbestos Company.

Die im Maschinenwesen benutzten Asbestartikel sind mit Rücksicht auf die Fabrikationsprozesse in zwei zu verteilen, nämlich in Papiere oder Pappen, und in Fäden oder Schnuren. Die Papiere und Pappen werden auf verschiedene Weise hergestellt, und die Fäden oder Schnuren können gedreht, geflochten oder gewebt sein; jedenfalls aber wird das Rohmaterial zuerst zu einer diesen beiden Formen verarbeitet, bevor der fertige Artikel daraus hergestellt wird. Aufserdem werden jedoch noch verschiedene andere Produkte aus Asbest fabriziert, so wärmedichte Umhüllungen für Dampfkessel und Dampfröhren, Kitt, feuerfeste Anstriche etc. Im allgemeinen sind die Asbestfabriken den Papierfabriken und Textilfabriken in manchen Beziehungen ähnlich. Die Asbestpapier- und Pappfabriken gebrauchen viel Wasser, und sie werden daher an Flüssen angelegt und meist mit Wasserkraft betrieben.

Der rohe Asbest kommt aus Italien in Säcken zu einem und zu zwei Zentner Gewicht. Der Inhalt dieser Säcke besteht aus verschiedenen grofsen Stücken. Um aus diesen Stücken die Fasern zu gewinnen, bedarf es besonderer Maschinen, welche zuerst die Stücke zerquetschen, ohne dabei die Fasern zu zerstören und alsdann die Fasern von dem sie verkittenden Material befreien. Zu dem Zwecke sind diese Maschinen mit zwei übereinander liegenden gufseisernen Walzen ausgerüstet, von denen die untere gröfsere seitliche emporstehende Ränder hat, um das Herausgleiten des Asbestes zu verhüten. Die Oberflächen dieser Walzen sind mit radial stehenden, kleinen, dicht aneinander sitzenden pyramidalen Zähnen versehen. Diese Walzen rotieren in der Regel mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit, wobei sie gleichzeitig in ihrer Achsenrichtung gegeneinander hin- und hergeschoben werden. Durch eine derartig kombinierte Bewegung der gezahnten Walzen werden die in der Umdrehungsrichtung zugeführten Asbestfasern gleichzeitig gequetscht und voneinander getrennt, indem durch die wellenförmige Biegung, welche die Fasern durch die sich zwischeneinander schiebenden Zähne der Walzen erleiden, das die Fasern verkittende Material zerbröckelt wird und alsdann die hechelartig übereinander hinstreifenden Zähne die Fasern voneinander trennen.

Zur Öffnung des Asbestes werden nacheinander drei solcher Maschinen mit immer enger stehenden und feineren Zähnen benutzt. Hierauf werden die Teile mit den längeren Fasern in die Kochkästen gebracht, um die Fasern durch die Einwirkung von Hitze und Feuchtigkeit zu erweichen. Jeder Kasten ist mit einem rotierenden Schlagapparat versehen, welcher die Fasermassen durcheinander bewegt, dabei die Fasern aufnimmt, öffnet und auszieht, dann dieselben vorwärts schiebt, daſs sie wieder durchweicht werden, worauf sie abermals der Wirkung des Schlagapparates unterliegen. Die kurzen Fasern werden auf Kollergängen gemahlen und dadurch für die Schlagmaschinen (eine Art Holländer) vorbereitet, in welchen sie mit Bindematerial vollständig vermischt werden. Die so erhaltene breiartige Masse wird in ein Reservoir abgelassen und kommt dann auf die Papier- oder Pappenmaschine, auf welcher der Asbestbrei in der gewöhnlichen Weise in endloses Fabrikat von gröſserer oder geringerer Dicke umgewandelt und dann in viereckige Blätter oder Tafeln zerschnitten wird.

Die von der Maschine kommenden Blätter enthalten viel Wasser, welches teils durch Druck, teils durch Trocknen beseitigt wird. Zu dem Zwecke werden die Asbestblätter zuerst zwischen Zinkblechtafeln gelegt und in eine kräftige hydraulische Presse gebracht. Nachdem so durch Pressung möglichst viel Wasser aus den Asbestblättern entfernt worden ist, werden dieselben in einer mit Dampf geheizten Trockenkammer aufgehängt, um die Feuchtigkeit vollends zu entfernen. Hierauf werden die Blätter wiederum gepreſst, um ihnen ein glattes Aussehen zu geben; alsdann werden die Ränder beschnitten und damit dieselben verkaufsfertig gemacht. Die gewöhnlichen Blätter messen 40 $\times$ 40 Zoll (1 $\times$ 1 m), wobei ihre Dicke noch von $^1/_{32}$ bis $^1/_4$ Zoll variiert. Aus diesen Blättern werden dann die Dichtungen in geeigneter Form herausgeschnitten. Der Wert des Materials liegt in seiner Unzerstörbarkeit. Es ist eine reine Mineralsubstanz, welche keine Veränderung durch die Einflüsse von Wärme, Dampf oder Fett erleidet und keinen chemischen Einfluſs auf das Metall ausübt, womit es in Berührung kommt. Eine feinere Art von Asbestpapier wird als elektrisches Isoliermittel angewendet.

Was die Asbestschnüre anbelangt, so können diese in hunderterlei verschiedenen Formen für vielerlei Zwecke hergestellt werden, während die Asbestpappe vorzüglich zu Dampfdichtungen dient. Das zur Herstellung der Asbestschnüre zu verwendende Rohmaterial kommt aus den Kochkästen in die Trockenschleuder, mit denen durch Zentrifugalwirkung das Wasser beseitigt und mittels eines Strahles überhitzten Dampfes alle Feuchtigkeit entfernt wird. Die trocknen Fasern werden dann auf die Schüttelmaschine gebracht, welche die langen Fasern von den kurzen trennt; die letzteren werden in die Pappfabrik zurückgesendet, während die langen Fasern auf die Kratzen oder Krempeln gebracht, durch deren Wirkung parallel zueinander gelegt und verfeinert werden. Der ganze Prozeſs besteht aus einem längere Zeit fortgesetzten Bürsten und Kämmen, wobei die arbeitenden Walzen mit Zähnen von immer zunehmender Feinheit besetzt sind. Die in diesem Prozesse zuletzt benutzte Maschine ähnelt dem in der Wollspinnerei benutzten sog. Kondensor. Die letzte Walze dieser Maschine ist mit Ringen versehen; von diesen Ringen werden die Fasern durch ein hin- und hergehendes Messer abgestreift.

Wenn Fäden hergestellt werden sollen, so werden die Fasern als vliesartig vereinigte Bänder auf einem hin- und hergehenden Deckel abgelegt. Über diesem Deckel befindet sich ein zweiter, welcher in Berührung mit dem ersten mit gleicher Geschwindigkeit hin- und herbewegt wird. Auf diese Weise werden die losen Bänder leicht zusammengerollt und zu lockeren Dochten verdichtet, welche zwischen den beiden hin- und herbewegten Deckeln hervorkommen. Die so erhaltenen lockeren, leicht zusammengewundenen Faserbündel werden auf Grobspindelbänken zu Garn versponnen, ohne aber dabei gleich Baumwollengarn einer Streckung unterworfen zu werden. Die folgenden Prozesse sind das Dublieren oder Zusammendrehen, das Flechten und das Weben. Bei dem Dublieren oder Zusammendrehen werden eine Anzahl von Asbestgarnfäden zusammengelegt und zu einer Schnur oder einem Seile zusammengedreht. Ein solches Seil wird dann gewöhnlich als Kern für geflochtene Packungsstränge benutzt, indem ein solcher Kern auf einer geeigneten Maschine mit einer Hülle aus Asbestfäden umflochten wird. Werden viereckige Packungsstränge hergestellt, so benutzt man anstatt eines runden Kernes vier schwächere Kerne, welche um den runden mittleren Kern mittels einer geeigneten Vorrichtung mit dem mittleren Kern derartig verbunden werden, daſs ein viereckiger Strang erhalten wird.

Die Asbestgewebe werden auf Webstühlen hergestellt, welche den gewöhnlichen Webstühlen ähnlich sind, nur daſs die Rietblätter und Litzen viel gröber sind. Zur Herstellung von Dichtungen, wie für die Mannlöcher der Dampfkessel benutzt man auch gewobene Bänder, welche so elastisch sind, daſs sie sich in der Ebene ohne Faltenwerfen um eine Rundung herumlegen lassen. Es würde hier zu weit führen, alle die von der oben genannten Firma fabrizierten Asbestprodukte aufzuzählen; dieselben sind in der That sehr vielartig und praktisch und haben sich bereits weit und breit eingebürgert. Die Unzerstörbarkeit macht den Asbest für viele Zwecke geeignet, so zu Filtern und Seihern für Laboratorien und für häusliche Zwecke. Man stellt daraus Kamin- und Ofenschirme her, ferner werden daraus feuerfeste Theatervorhänge, Feuerwehrkleider und Feuerwehrhandschuhe, sowie Strickleitern und Seile für den Feuerwehrdienst angefertigt.

Noch eine andere eigentümliche Verwendung hat neuerdings der Asbest in den Kattunfärbereien und -druckereien gefunden. Man pflegt nämlich in diesen Fabriken die Ware mittels Schlingen an parallelen Stangen aufgehängt, der Einwirkung von Dampf, Luft oder Ammoniak auszusetzen. Damit die Ware auf den Stangen ohne Gleiten oder Befleckung erhalten wird, ist es nötig, dieselben mit Schnuren oder Streifen zu umwinden, aber dadurch werden nur die Übelstände vermindert, aber nicht vollständig beseitigt, denn durch die Wirkung der Wärme und die zerfressende Wirkung der Dämpfe wird die Bekleidung der Stangen in wenigen Wochen zerstört. Gegenwärtig wendet man deshalb mit Vorteil für diesen Zweck Asbestseile und Asbestgewebe an, welches sich als sehr dauerhaft erweist. Starke Seile aus diesem Materiale werden auch zur Krafttransmission an Orten verwendet, wo hohe Wärme herrscht. Neuerdings hat auch der feuerfeste Asbestanstrich einen guten Ruf erlangt.

Neben dem seiner langen Fasern wegen vorzüglichen italienischen Asbest wird auch viel kurzfaseriger kanadischer Asbest verarbeitet, welcher sich billiger stellt und für manche Zwecke dem italienischen nicht nachsteht. Wegen der harten und steinartigen Beschaffenheit des kanadischen Asbestes bedarf derselbe einer besonderen Behandlung. Jedenfalls ist der Asbest ein Material, welches sich zu vielseitiger Verwendung eignet. (Naturw. Umschau; D. Ind.-Ztg. **26.** 464—65.)

Cannabinon. Ein aus der Cannabis Indica dargestellter balsamisch-harziger Körper, den E. Merck rein und, der besseren Dispensierbarkeit halber, auch in der Form einer mit Milchzucker angefertigten zehnprozentigen Verreibung vorrätig hält. Das Präparat ist keineswegs identisch mit dem den Hanfrausch bedingenden Tetanin. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzol, Benzin, in fetten und ätherischen Ölen. Erhitzt verbrennt es ohne Rückstand. Als Geschmackskorrigens wendet man den gebrannten Kaffee an, und zwar auf 0,1 g Cannabinon 1 g Kaffeepulver. Das Mittel ist ein Hypnoticum, welches einen ruhigen Schlaf erzeugt; seine Dosis beträgt 0,05—0,1 g. Während von der einen Seite das Fehlen jeder fatalen Neben- und Nachwirkung betont wird, ist andererseits Erbrechen, Schwindel, Unruhe, Zittern etc. beobachtet worden. (Geschäftsbericht von E. Merk in Darmstadt, Dez. 1885.)

Inhalt: Asbestindustrie 125. — Bayer, K. J., Best. der Thonerde 124. — Béhal, A., Nachw. der Salpetersäure und Chlorsäure 124. — Behrend, R., Synthese von Körpern der Harnsäurereihe 123. — Bell, L., Optische Eigensch. der Äpfelsäure und Weinsäure 118. — Berthelot und Guntz, Absorption von Chlor durch Kohle 115. — Cannabinon 123. — Carette, H., Oxydation der Sebacinsäure 118. — Carles, P., Prüfung der ätherischen Öle 125. — Cowles, E. H. und A. H. Cowles und C. F. Mabery, Der elektrische Ofen 116. — Ditte, A., Einw. von Reduktionsmitteln auf Vanadinsäure 116. — Duclaux, E., Mittel, die Reinheit flüchtiger Körper festzustellen 118. — de Forcrand, Glyoxylsäure 113. — Haller, Darst. des Benzoylcyanessigäthers 118. — Hanriot, Pyrogene Zersetzung der Säuren der Fettreihe 117. — Hoogewerff, S. und W. A. Van Dorp, Oxydationsprodukte des Isochinolins durch Kaliumpermanganat 122. — Istrati, Gechlorte Äthylbenzole 123. — Le Chatelier, H., Anw. der numerischen Gesetze des chem. Gleichgewichts auf die Dissociation des Chlorhydrats 114. — Lehmann, G. W. und W. Mager, Best. von Arsenik in Erzen 124. — Lindet, L., Verbind. des Goldtrichlorids mit den Tetrachloriden des Schwefels und Selens 116. — Moissan, H., Darst. und phys. Eigensch. des Phosphorpentafluorids 115. — Noyes, W. A., Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid 123. — Noyes, W. A. und W. E. Moses, Oxydation von Metanitrotoluol 123. — Pebal, L., Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte 115. — Pickering, Sp. U., Über Valenz 113. — Popper, A., Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte 115. — Raschig, F., Jodstickstoff 115. — Reicher, L. Th., Verseifungsgeschwindigkeit des Bernsteinsäureäthers 119; — Einw. von Chloralhydrat auf Basen 120. — Rosenstiehl und Lauth, Paratoluidinsulfat als Reagens auf Salpetersäure 123. — Sarrau, E., Charakteristische Gleichung der Kohlensäure 118. — Van Deventer, Ch. M., Einw. von Kali auf überschüssiges Chloralhydrat 122. — Wurtz, A. und Henninger, Einw. von Chloroxykohlensäureäthern auf Kaliumcyanat 122.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, **Handbuch der organischen Chemie.** Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 11 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 8. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Februar 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Ramsay und **Sydney Young**, *Über die Spannung der Quecksilberdämpfe.* (Chem. N. **52**. 269. 27. [19.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

W. H. Perkin, *Über die magnetische Circularpolarisation der Verbindungen im Verhältnis zu deren chemischer Konstitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und spezifischen Gewichte der untersuchten Körper.* (Journ. prakt. Chem. **32**. 523–622. Dez. 1885. Sudbury bei Harrow. England.)

W. von Beetz, *Galvanische Trockenelemente.* In den Sitzungsberichten der Münchener Akademie, 1884 S. 267, hat Vf. für elektrometrische Messungen galvanische Elemente in Vorschlag gebracht, deren Leitungsflüssigkeit an einen festen Körper gebunden ist. Er empfahl hierzu besonders trockene DANIELL'sche Elemente, bestehend aus U-förmig gebogenen Glasröhren, welche zur einen Hälfte mit einem mit Kupfervitriollösung, zur anderen mit einem mit Zinkvitriollösung angerührten Gipsbreie gefüllt waren; vor dem Erstarren wurde in den erstgenannten Brei ein Kupferdraht, in den anderen ein Zinkdraht gesteckt, und endlich wurden die Oberflächen der beiden Gipspasten mit Paraffin übergossen. Es wurden auch aus ähnlichen, aus geraden Röhren konstruierten Elementen Säulen zusammengesetzt, welche zur Ladung von Quadrantenelektrometern an Stelle der sonst angewendeten Wasserbatterien dienen sollen. Jetzt teilt Vf. seine fünfzehnmonatlichen Erfahrungen mit diesen Elementen mit.

In den ältesten Trockenelementen, bezeichnet mit Nr. 1 bis 3 (Gruppe I), war der Zinkdraht nicht amalgamiert, um denselben nicht zu brüchig zu machen. In allen später angefertigten Elementen ist der Draht mit Schellak überzogen; nur die Spitze ist metallisch gelassen und amalgamiert. Die Zink- und Kupfervitriollösungen waren bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert in den Elementen von Nr. 4 bis 16 (Gruppe II), dagegen mit einem halben Volum Wasser verdünnt in den Elementen von Nr. 17 bis 23 (Gruppe III). Die Lösungen für die Elemente Nr. 24 bis 30 (Gruppe IV) waren im Sieden konzentriert, und den für die Elemente Nr. 31 bis 39 (Gruppe V) verwendeten, im Sieden gesättigten Lösungen war noch ein Überschufs von pulverisiertem Salze zugesetzt. Endlich war behufs Vergröfserung des Widerstandes und Verhinderung des Diffundierens der Kupfervitriollösung in die Zinkvitriollösung in allen Elementen von Nr. 15 an der gröfste Teil des U-förmigen Rohres mit gewöhnlichem, mit Wasser angerührtem Gipsbreie gefüllt, während nur die oberen, etwa 4 ccm langen Enden mit dem in Vitriollösungen angerührten Gipsbreie angefüllt wurden. Mit diesen verschiedenen Gruppen von Elementen wurden zu verschiedenen Zeiten Messungen angestellt, um die in denselben etwa vorgegangenen Veränderungen kennen zu lernen. Im Folgenden sind aus jeder Gruppe nur die an einigen ihrer Vertreter gemachten Erfahrungen mitgeteilt, wozu vorzugsweise solche Elemente ausgewählt sind, mit denen zwischen den einzelnen Messungen mannigfaltige Versuche mit Stromschlüssen ausgeführt worden waren.

Gruppe	Nr.	24. Febr. 1884	13. Mai 1884	29. Juni 1884	20. Sept. 1884	22. Jan. 1885	9. März 1885	8. April 1885
I	1	1,047	—	1,045	1,049	—	1,050	1,045
	2	1,045	—	1,043	1,044	—	1,048	1,044
II	4	—	1,059	—	1,054	1,055	1,056	1,050
	8	—	1,057	1,055	1,055	1,058	1,055	1,054
III	19	—	—	1,066	1,068	1,067	1,064	1,069
	21	—	—	1,068	1,068	1,068	1,069	1,068
IV	26	—	—	—	—	1,062	1,064	1,062
	28	—	—	—	—	1,064	1,065	1,062
V	36	—	—	—	—	1,060	1,060	1,060
	39	—	—	—	—	1,061	1,061	1,063

Die geringste elektromotorische Kraft haben hiernach die Elemente mit nicht amalgamiertem Zink (I), die gröfste die mit verdünnten Vitriollösungen (III). An Haltbarkeit verdient kaum eines der Elemente den Vorzug vor dem anderen. Die vorkommenden Schwankungen hängen von der Zeit ab, während welcher die Elemente vor der Messung geruht hatten, so weit sie nicht in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Deshalb glaubt Vf. auch jetzt noch die trockenen Daniell'schen Elemente als Normalelemente für elektromotorische Messungen empfehlen zu dürfen, namentlich da dieselben eine von Temperaturschwankungen sehr wenig beeinflufste elektromotorische Kraft besitzen. Immerhin wird es für jedes ein für allemal fest zusammengesetztes Element zweckmäfsig sein, wenn es von Zeit zu Zeit der Nachprüfung durch Vergleich mit einem frisch zusammengesetzten Normalelemente unterworfen wird.

Minder günstig sind die Erfahrungen bezüglich der Haltbarkeit der aus trockenen Daniell'schen Elementen zusammengesetzten Säulen zur Ladung der Elektrometer.

Trockenelemente mit Silberdrähten, welche in erstarrenden Brei aus Gips und fein verteiltem Chlorsilber gesteckt waren, gaben keinen guten Erfolg, sehr guten dagegen, wenn der Gips mit einer konzentrierten oder noch besser mit einer in der Siedehitze übersättigten Silbernitratlösung angerührt wurde.

Die Ladung eines Kondensators mit einer Trockensäule für elektro-therapeutische Zwecke erwies sich als unbrauchbar, weil die Ladung mit überraschender Langsamkeit erfolgte. (C. Exner's Repert. d. Physik 1885. 612; Pol. Journ. **258**. 497—98.)

Eug. Obach, *Umschalter für Gas- und Flüssigkeitsströme.* (Ztschr. anal. Chem. **24**. 561—67. Dez. [Mai.] 1885. Woolwich.)

2. Allgemeine Chemie.

L. F. Nilson und **Otto Pettersson,** *Über ein neues, mit exakter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper.* (Journ. prakt. Chem. **33**. 1—17. Stockholm.)

J. Kanonnikoff, *Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen.* 2. Abhandlung. (Journ. prakt. Chem. **32**. 497—523. Dez. 1885.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über das Antimonsulfid.* Die wechselseitigen Reaktionen zwischen dem Oxyd, dem Sulfid und dem Chlorid des Antimons einerseits, sowie andererseits zwischen dem Wasser, dem Schwefelwasserstoff, dem Chlorwasserstoff und den sekundären Oxychloriden, Sulfochloriden, Oxysulfiden, Hydraten, Chlorhydraten, Sulfhydraten etc., gehören zu den interessantesten auf dem Gebiete der chemischen Statik. Der Vf. hat seine, vor einigen Jahren begonnenen Untersuchungen über diese Verbindungen fortgesetzt.

Die Bestimmung der *Bildungswärme* des Antimonsulfürs bietet grofse Schwierigkeiten dar wegen der dabei gleichzeitig auftretenden Bildung von Chlorosulfür und Oxysulfür. Der Vf. hat sie auszuführen versucht, indem er von dem Antimonchlorür ausging und für dessen Bildungswärme:

$$Sb + Cl_3 = SbCl_3 \text{ fest } \ldots\ldots\ldots + 91{,}4 \text{ cal}$$

annahm.

Dieser Körper wurde dann nach drei verschiedenen Methoden in Sulfür umgewandelt: durch Behandlung der weinsauren Lösung mit einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff; durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff und endlich

durch Lösen von Antimonchlorür in Schwefelnatrium und Fällung des Sulfürs mit ververdünnter Salzsäure. Die beiden ersten Methoden sind leicht und glatt auszuführen und geben übereinstimmende Resultate; die zweite gestattete überdies, die Existenz eines Chlorosulfürs, welches durch seine Bildungswärme charakterisiert ist, nachzuweisen. Die dritte Methode ist weniger gut wegen den zahlreichen, nicht genau bekannten Nebenreaktionen als auch wegen den sehr verschiedenen Verdünnungswärmen der Sulfüre und Sulfantimonite, welche mit der Wassermenge sehr beträchtlich variieren. Dagegen konnte der Vf. mittels dieser Methode die Bildung von krystallisiertem schwarzen Schwefelantimon mit der des wasserhaltigen, orangegelben vergleichen.

Weinsäuremethode. Die Weinsäure verhindert, wie bekannt, die Fällung des Antimonoxyds durch Wasser und infolgedessen die Bildung von Oxychlorüren und Oxysulfüren. Sie gewährt deshalb den Vorteil, mit verdünnter Salzsäure zu arbeiten. Der Vf. liefs deshalb auf 11 g Antimonchlorür eine wässerige Lösung von Weinsäure (150 g = 4 l) einwirken. Hierbei entwickelten sich:

$SbCl_3$ fest + $4 C_8H_6O_{12}$ gelöst bei 11° . . . . + 14,23 cal
$SbCl_3$ fest + $6 C_8H_6O_{12}$ gelöst bei 11° . . . . + 13,94 cal.

Zu der zweiten Flüssigkeit setzte man dann eine nahezu gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff in gelindem Überschufs, wobei sich + 16,13 cal entwickeln. Hieraus berechnet sich:

SbO_3 + $4 C_8H_6O_{12}$ gelöst . . . . + 7,1 cal,

eine Zahl, welche durch ihr Zeichen und ihre Gröfse die Stabilität des Antimontartrats ausdrückt. Man hat ferner:

Sb + S_3 = SbS_3 gefällt, orange . . . . . . + 17,1 cal.

Salzsäuremethode. Das Antimonchlorür löst sich in Salzsäure, doch erst in erheblicher Menge bei einem gewissen Konzentrationsgrade, welcher übrigens von der Temperatur abhängt. In besonders sauren Flüssigkeiten giebt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Das beobachtete der Vf. mit einer Lösung von HCl + 3,73 H_2O_2, welche 100 g $SbCl_3$ im Liter enthielt, also die Zusammensetzung $SbCl_3$ + 26 HCl + 97 H_2O_2 hatte; bei 12° wurde für HS (17 g gelöst) gefunden: + 1,9 cal; also etwas weniger als für reines Wasser (+ 2,3, Thomsen). Die Flüssigkeit war schwach getrübt, und ein kaum wahrnehmbarer Niederschlag hatte sich infolge der Einwirkung des in der sauren Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes gebildet.

Mit einer Lösung von HCl + 37 H_2O_2 betrug die Menge des gelösten Antimons noch nicht 1 g in einem Liter, so dafs man damit keine Messungen ausführen konnte.

Gute Resultate erhielt man dagegen mit einer Lösung von HCl + 19,28 H_2O_2, welche 50 g $SbCl_3$ im Liter enthielt, also die Zusammensetzung $SbCl_3$ + 12,44 HCl + 240 H_2O_2 hatte. Der Vf. arbeitete mit 600 ccm dieser Lösung und erhielt durch fraktionierte Fällung:

Erste Fällung, durch 1,160 g HS absorbiert, bei 13°.	Für HS = 17 g	. .	+ 10,60 cal
Zweite Fällung, durch 1,575 g HS absorbiert, bei 13°.	Für HS = 17 g	. .	+ 9,00 cal
Dritte Fällung, durch 1,823 g HS absorbiert, bei 13°.	Für HS = 17 g	. .	+ 9,08 cal
Vierte Fällung, durch 1,846 g HS absorbiert, bei 13°.	Für HS = 17 g	. .	+ 8,83 cal
			+ 9,39 cal.

Hiermit ist man fast an der Grenze angekommen, denn das Gewicht HS, welches zur vollständigen Fällung nötig ist, beträgt 6,63 g.

Um diese Daten zu vervollständigen, hat der Vf. die Lösungswärme des Antimonchlorürs (11—13 g) in wässeriger Salzsäure (500 ccm) bestimmt.

Für $SbCl_3$ = 227 g unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen erhielt man:

Mit HCl + 19,28 H_2O_2 bei 13° . . . . + 4,17 cal
Mit HCl + 3,73 H_2O_2 bei 13° . . . . + 3,87 cal
Mit HCl + 3,73 H_2O_2 + $^1/_{26}$ $SbCl_3$ (100 g im Liter) . . + 3,39 cal.

Man sieht, dafs die Lösungswärme für die beiden Salzsäurelösungen wenig differiert; ferner, dafs sie bei einer Flüssigkeit, welche schon gelöstes Antimonchlorür enthält, abnimmt, wie dies in der Regel bei Lösungen der Fall ist. Um aus diesen Zahlen die Bildungswärme des Antimonsulfürs abzuleiten, ist es nötig, die des Chlorwasserstoffes 3 HCl in Rechnung zu ziehen, welcher, indem er sich löst, die Konzentration der Flüssigkeit ändert. Unter diesen Bedingungen ergiebt die Rechnung: 66 + 47,7 = 113,7 cal. Daraus schliefst man: Sb + S_3 = SbS_3 Orange: + 17,0 cal; eine Zahl, welche mit der nach der ersten Methode erhaltenen übereinstimmt.

Antimonchlorsulfür. Die Zahlen, welche man durch Fällung des gelösten Antimonchlorürs durch Schwefelwasserstoffgas erhielt, variierten zwischen + 10,60 cal und + 8,83 cal. Diese Schwankung entspricht der Bildung eines Chlorsulfürs, welches im Anfang der Reaktion gefällt und gegen das Ende derselben durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff wieder umgewandelt wird. Man kann annehmen, daſs diese anfängliche Fällung ein Chlorsulfür von der Formel SbS_2Cl oder SbS_5Cl ist, welches einem der Oxychloride SbO_2Cl oder Sb_2O_5Cl entspricht. Nach den Versuchen von GUNTZ ist die Bildung dieser letzteren von einer beträchtlich gröſseren Wärmeentwicklung begleitet, als die des Oxyds (+ 4,3) und die des Chlorids (+ 5,4), nämlich:

$2SbO_3 + SbCl_3 = 3SbO_2Cl$ entwickelt . . . . + 12,9 cal
$5SbCl_3 + SbCl_3 = 3Sb_2O_5Cl$ entwickelt . . . + 32,4 cal.

Ebenso hat man für:

$5SbS_3 + SbCl_3 = 3Sb_2S_5Cl$ . . . . . . + 34,1 cal.

Diese Zahl ist für das Oxychlorid und das Oxysulfid von derselben Ordnung und Gröſse. Hieraus ersieht man, wie beträchtlich die Wärmeentwicklung bei der Bildung dieser intermediären Verbindungen ist, welche bei den Reaktionen des Schwefelwasserstoffes auf Metalllösungen eine so bedeutende Rolle spielen.

Auf die Existenz der Antimonchlorsulfide, sowie auf die Rolle, welche sie bei der Fällung der Antimonlösungen spielen, hat schon ROSE hingewiesen. Man kann sie durch folgende Versuche sehr anschaulich machen. In einen mit Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon bringt man bei bekannter Temperatur und bekanntem Drucke auf einmal ein gewisses Volum der oben beschriebenen Antimonlösung ($12,44HCl + 240H_2O_2 + SbCl_3$) und schüttelt lebhaft, so daſs eine möglichst gleichmäſsige Reaktion eintritt. Durch Probieren mit einer Reihe solcher Ballons findet man, welches das gröſste Volum der Lösung ist, das einer vollständigen Fällung entspricht, nämlich so, daſs die filtrierte Flüssigkeit nachher weder Schwefelwasserstoff noch Antimon enthält. Hierbei ergiebt sich, daſs dieses Volum gröſser ist, als dasjenige, welches dem Äquivalentverhältnis $SbCl_3:3HS$ entspricht, und zwar beträgt der Überschuſs des Antimonchlorids etwas weniger, als $^1/_4$ Äq. Die absolute Grenze ist schwer festzustellen; allein die Thatsache, daſs 1 Teil des Antimonchlorürs mit dem Schwefelwasserstoffniederschlag niedergerissen wird, ist nicht zweifelhaft. Auch ist durch die obigen Messungen festgestellt, daſs bei der Verbindung der beiden Körper eine groſse Wärmeentwicklung eintritt.

Sulfhydrat des Antimonsulfürs. Wenn man in eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff tropfenweise eine Antimonlösung hinzuflieſsen läſst und dabei unaufhörlich schüttelt, so löst sich der beim Einfallen eines jeden Tropfens gebildete orangegelbe Niederschlag von Schwefelantimon sofort wieder bis zu einer gewissen Grenze und giebt eine farblose Flüssigkeit. Diese Lösung wird erschwert, wenn der Niederschlag Zeit hat, sich zusammenzuballen. Die Existenz eines Sulfhydrates des Antimonsulfürs entspricht der der Sulfantimonite; aber dieser dissociierbare Körper existiert in Wasser nur bei Gegenwart eines groſsen Überschusses von Schwefelwasserstoff. Er spielt bei den Gleichgewichtszuständen eine gewisse Rolle.

Chlorhydrat des Antimonchlorürs. Dieses Chlorhydrat ist den Chlorhydraten der von den Vffn. früher beschriebenen Metallchloride, welche auch von DITTE studiert worden sind, analog. Seine Bildung erklärt die sehr beträchtliche Wärmeentwicklung (+ 4 cal) bei der Lösung von Antimonchlorür in konzentrierter Salzsäure, allein es existiert als Anhydrid nur bei groſsem Überschuſs von Salzsäure. In der That hat der Vf. beobachtet, daſs das bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene Antimonchlorür sein acht- bis zehnfaches Volum Salzsäuregas ($^1/_{20}$ Äq.) absorbiert und beim Krystallisieren nicht wieder frei giebt. Wenn man stark erhitzt, so wird das Gas zum groſsen Teil wieder ausgestoſsen, aber beim Abkühlen von neuem aufgenommen. Die Verbindung ist also unter diesen Umständen zum Teil dissociiert.

Antimonchlorür und Salzsäure ($HCl + 3,73H_2O_2$) mischen sich sozusagen in allen Verhältnissen, indem 1 Teil der Säure 5 Teile Antimonchlorür und noch mehr auflöst. Wird diese Lösung etwas unter Null abgekühlt, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse von homogenem Aussehen, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerflieſst. Das Chlorhydrat des Antimonchlorürs entspricht den Doppelchloriden von Antimon und Kali oder Natrium, welche von LIEBIG und JACQUELAIN untersucht worden sind.

Sulfantimonite. Der Vf. hat die Bildungswärme der Natriumsulfantimonite bestimmt, indem er ein bekanntes Gewicht (10—15 g) Antimonchlorür mit einer titrierten Lösung von Schwefelnatrium behandelte. Die Lösung ist nur für die folgenden relativen Mengen vollständig: $SbCl_3 + 6NaS$ und $SbS_3.3NaS + 3NaCl$. Die dabei entwickelte Wärme variierte zwischen + 69 cal und + 62 cal, je nach der Konzentration der alkalischen

Sulfide. Setzt man zu der entsprechend verdünnten Lösung (NaS = 4 l) die nötige Menge Salzsäure, um alles alkalisches Sulfid zu zersetzen, nämlich 3 HCl (1 Äq. = 2 l), so entwickeln sich + 18,12 cal und + 18,59 cal (bei 12°); zugleich entsteht ein orangegelber Niederschlag von Antimonsulfür. Die Reaktion entspricht folgender Gleichung:

$SbS_3.3NaS$ verdünnt + 3HCl verdünnt = SbS_3 gefällt + 3NaCl gelöst + 3HS gelöst.

Ein Überschufs von verdünnter Salzsäure bringt keinen wahrnehmbaren thermischen Effekt hervor. Aus diesem Versuche läfst sich die Verbindungswärme des Antimonsulfürs mit dem Schwefelnatrium berechnen, da man überdies die Wärme kennt, welche bei der Zersetzung des Natriumsulfides durch Salzsäure entwickelt wird (+ 13,70 — 3,85 = + 9,85 cal). Man hat demnach:

(+ 9,85 × 3 = 29,55)—18,35 = + 11,2 cal.

SbS_3 gefällt + 3NaS verdünnt = $SbS_3.3NaS$ (verdünnt in 12 l).

Diese Zahl variiert mit der Verdünnung um etwa — 1,9 (bei 12°), wenn man von 6 l zu 24 l aufsteigt.

Der Vf. hat ferner die Einwirkung des Natriumsulfides auf Antimonchlorür studiert, indem er das letztere mit 4NaS, 5NaS und 6NaS behandelte. Die erste Reaktion, bei welcher eine Verbindung, $SbS_3.NaS$, gemischt mit 3NaCl, entsteht, giebt keine vollkommene Lösung. Indessen entwickelt sich dabei fast die ganze Wärme; durch weiteren Zusatz von 1 Äq. NaS wird nur noch 1,72 cal, und durch Zusatz des sechsten und letzten Äquivalents NaS, wodurch die Lösung vervollständigt wird, nur + 0,54 cal entwickelt. Darüber hinaus ist kein weiterer thermischer Effekt mehr wahrnehmbar. Es scheint demnach, dafs die Lösungen ein Mononatriumsulfantimonit enthalten, welches verschiedenen bekannten Sulfantimoniten der Mineralchemie entspricht. (C. r. **102**. 22—27. [4*.] Jan.)

Berthelot, *Multiple Zustände des Antimonsulfürs.* Das Antimonsulfür existiert bekanntlich in zwei verschiedenen Zuständen: schwarz und krystallinisch, wie es sich in der Natur findet, und orangegelb und wasserhaltig, wie man es durch Fällung erhält. Letzteres geht unter verschiedenen Einflüssen in ersteres über. Der Vf. hat die Umwandlungswärme die hierbei auftritt, gemessen. (C. r. **102**. 84—85. [11.*] Januar.)

Berthelot, *Über die reziproken Reaktionen und die Gleichgewichtszustände zwischen Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Antimonsalzen.* Unter den reziproken Reaktionen ist die zwischen dem Antimonchlorür und dem Schwefelwasserstoff einerseits und dem Antimonsulfür und Chlorwasserstoff andererseits eine der interessantesten. Sie ist eine notwendige Konsequenz der Prinzipien der Thermochemie. In der That übertrifft bei Abwesenheit von Wasser das erste System in der Wärmeentwicklung das zweite um + 15,3 cal:

Sb + Cl_3 = $SbCl_3$ krystallisiert . . .	+ 91,4	+ 98,3 cal.
3(H + S) = 3HS Gas	+ 6,9	
Sb + S_3 = SbS_3	+ 17,0	+ 83,0 cal.
3(H + Cl) = 3HCl Gas	+ 66,0	

Das zweite System mufs daher in das erste übergehen, d. h. das Antimonsulfür wird durch wasserfreie Salzsäure in Antimonchlorür und Schwefelwasserstoff umgewandelt. Dagegen übertrifft bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Wasser das zweite System das erste um + 30,1 cal.

Sb + Cl_3 = $SbCl_3$ krystallisiert . . .	+ 91,4	+ 105,2 cal.
3(H + S) = 3HS gelöst	+ 13,8	
Sb + S_3 = SbS_3	+ 17,0	+ 135,3 cal.
3(H + Cl) = 3HCl gelöst	+118,3	

Dementsprechend wird Antimonchlorür durch Schwefelwasserstoff und Wasser in Antimonsulfür und verdünnte Chlorwasserstoffsäure umgewandelt. Wenn bei Gegenwart von Wasser die umgekehrte Reaktion eintritt, so kann dies nur dadurch geschehen, dafs die Salzsäure sich mit dem Wasser verbindet, und die dabei auftretende Wärmemenge an der Reaktion mitwirkt.

Zwischen diesen beiden extremen Reaktionen giebt es notwendig einen Gleichgewichtszustand, welcher einer gewissen Menge Wasser entspricht. Die Grenze dieses Zustandes wird in erster Linie durch diejenige Menge Wasser bestimmt, bei deren Gegenwart das Chlorwasserstoffsäureanhydrid aufhört zu existieren; dieses Verhalten ist leicht durch direkte Versuche aufzufinden, denn es genügt festzustellen, unterhalb welcher Wassermenge die wässerige Salzsäure eine wahrnehmbare Spannung zeigt, so dafs sie durch den Strom eines indifferenten Gases ausgetrieben werden kann. Nun besitzt die Salzsäure bei 12° eine wahrnehmbare Spannung bis zu dem Verhältnis HCl + 6,5 H_2O_2, zeigt aber

keine Spannung unter 8—9 H_2O_2; diese Grenzen werden durch die Gegenwart von Antimonchlorür modifiziert infolge der Bildung von Chlorhydrat; allein diese Modifikation ist, solange die Menge des Antimonsalzes nicht zu grofs ist, nur unbedeutend. Dies ist hiernach die durch die Theorie fixierte Grenze.

Vergleichen wir nun diese Grenze mit der Wassermenge, welche nötig ist, um ein in Salzsäure gelöstes Antimonsalz durch eine sehr kleine Menge Schwefelwasserstoff zu fällen. Man habe eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung HCl + 3,73 H_2O_2 + 0,0383 $SbCl_3$, welche bei 13,3° 0,00153 HS enthält. Zu dieser Lösung setzt man tropfenweise Wasser unter fortwährendem Umrühren hinzu, bis ein orangegelber Niederschlag von Sulfür entsteht und nicht wieder verschwindet. Dies geschieht bei dem Verhältnis HCl + 6,4 H_2O_2.

Solange aber das Verhältnis nicht HCl + 7,7 H_2O_2 wird, ist in der Flüssigkeit immer noch freier Schwefelwasserstoff nachweisbar. Diese Grenzen sind aber genau diejenigen, welche nach der Dissociationsspannung des Salzsäureanhydrids berechnet worden sind.

Arbeitet man bei höherer Temperatur, so dafs die Spannung des Chlorwasserstoffanhydrids in seinen Hydraten wächst, so mufs die Bildung des Antimonsulfürs bei einer gröfseren Menge Wasser eintreten, was auch in der That so ist. An der Grenze aber interveniert noch eine andere Reaktion, welche in der Kälte kaum wahrnehmbar ist, nämlich die partielle Zersetzung des Antimonsulfürs durch Wasserdampf, wodurch ein Oxysulfür gebildet wird.

Die umgekehrte Reaktion der mehr oder weniger verdünnten Salzsäure auf das Antimonsulfür tritt ein, wenn die Wassermenge kleiner als 6–6,5 H_2O ist; sie nimmt an Intensität ab und wird fast Null bei einer Wassermenge von 8—9 H_2O, wie sich aus früheren Versuchen des Vf. ergiebt. Allein diese Grenze wird durch die Bildung eines Chlorosulfids Sb_2S_5Cl oder vielmehr $SbCl_3$ + 5 SbS_3 beeinflufst, wobei + 34 cal entwickelt werden.

Prüfen wir nun den Einflufs wechselnder Mengen von Schwefelwasserstoff. Die Theorie besagt, dafs dieselbe durch die Intervention des Antimonsulfhydrats geregelt wird. Allein da dieses fast vollständig dissociiert wird, so ist sein Einflufs der eines störenden oder eines Nebenumstandes. In der That, wenn man zu der oben beschriebenen Lösung statt reines Wasser eine gesättigte wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff hinzusetzt, so wird die Fällung bis zu der Grenze HCl + 7,3 H_2O etwas zurückgehalten, da man 0,00333 HS an Stelle von 0,00153 HS, also etwa die doppelte Menge zusetzen mufs. Die Spannung dieses Körpers wirkt also in dem Sinne, dafs dadurch die Menge des Sulfhydrats vermehrt wird. (C. r. **102.** 86—90. [11.] Januar 1885.)

3. Anorganische Chemie.

A. Joly, *Über die Hydrate der Unterphosphorsäure.* In seiner letzten Mittheilung (S. 68) hat der Vf. ein krystallisiertes Hydrat dieser Säure von der Formel $PO_4 . 4 HO$ beschrieben.

Weitere Versuche haben ergeben, dafs noch ein krystallisiertes Hydrat $PO_4 . 2 HO$ oder $P_2O_8 . 4 HO$ existiert, welches nach der Zusammensetzung der Salze als das normale Hydrat betrachtet werden mufs.

Im trocknen Vakuum geben die Krystalle $PO_4 . 4 HO$ Wasser ab, ohne indessen zu verwittern; sie zerfliefsen teilweise und verwandeln sich allmählich in kleinere Krystalle, welche nach dem Absaugen auf verglühtem Porzellan die Zusammensetzung $PO_4 . 2 HO$ besitzen. Die Krystalle des Tetrahydrats verlieren auch schon beim Aufbewahren unter einer Glocke bei gewöhnlichem Atmosphärendruck einen Teil ihres Wassers. Das neue Hydrat schmilzt bei 55° zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit und erstarrt, wenn es beim Abkühlen mit einer Spur der ursprünglichen Substanz berührt wird, sofort zu einer festen krystallinischen Masse. Hierbei erleidet die Verbindung keine Veränderung; ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden nicht schwärzt. Bei höherer Temperatur aber (70°) spaltet sich die Unterphosphorsäure rasch unter Entwicklung von Wärme in ein Gemenge von phosphoriger Säure und Metaphosphorsäure.

Das Verhalten des Hydrats $PO_4 . 4 HO$ geht dahin, sich einerseits zu entwässern und andererseits sich freiwillig in phosphorige und Phosphorsäure zu spalten.

Wohlgetrocknete Krystalle dieses Hydrats schmelzen bei 62—62,5°, aber die überschmolzene Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen kleine schneeartige Krystalle ab, welche wahrscheinlich das normale Hydrat sind. Überdies erstarrt die darüberstehende Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall des ursprünglichen Hydrats nicht vollständig.

UNIVERSITY

Wenn das Hydrat einige Tage lang unter einer Glocke in trockner Luft gelegen hat und infolgedessen etwas verwittert ist, so beginnt die Schmelzung schon bei 55°, also beim Schmelzpunkt des normalen Hydrats, hierauf spaltet sich die Säure allmählich in Wasser und normales Hydrat, und die erkaltete und erstarrte Masse schmilzt dann bei noch niedrigeren Temperaturen (52°—55,5°—48°). Dies ist kein Schmelzphänomen, sondern eine Spaltung in Wasser und normales Hydrat, welches sich teilweise in der kleinen Menge abgeschiedenen Wassers löst.

Die Krystalle der Unterphosphorsäure und ihres Hydrats sind, wenn man sie bei Abwesenheit von Wasser aufbewahrt, vollkommen beständig; in Berührung mit Wasser aber und unter noch nicht genügend festgestellten Bedingungen spaltet sich die Unterphosphorsäure rasch in Phosphorsäure und phosphorige Säure. Die ersten Krystalle des Hydrats $PO_4 . 4 HO$, welche der Vf. erhielt, hatten sich innerhalb einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung $PO_4 + 6 HO$ gebildet und rasch entwickelt; sobald eine sirupartige Lösung der Unterphosphorsäure diese Zusammensetzung erreicht, so kann man die Krystallisation derselben durch Einführung eines Krystalles des Tetrahydrats bewirken, und sobald sich dann die Krystalle entwickelt haben, d. h. nach einigen Stunden, mufs man sie von der Flüssigkeit trennen und sofort auf einer Platte von porösem Porzellan trocknen. Wird sie dann in einer Röhre eingeschmolzen, so erhält sie sich unverändert.

Der Vf. fügt noch hinzu, dafs er bei der Darstellung der Unterphosphorsäure durch Zersetzung ihres Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig jede Temperaturerhöhung vermieden hat. Die Reaktion erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur; das Auswaschen geschieht durch kaltes Wasser, und hierauf mufs man sofort im trocknen Vakuum konzentrieren. Auch die Gegenwart von freier Schwefelsäure ist zu vermeiden. (C. r. **102.** 110—112. [11.] Januar.]

R. Engel, *Über die Löslichkeit des Kupfersulfats bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.* Man kennt noch nicht die Gesetze, nach denen bei einer gegebenen Temperatur die Löslichkeit eines Salzes bei Gegenwart wechselnder Mengen eines anderen variiert. Die Erscheinung ist überdies verwickelt. Einer der Fälle, welche eintreten können, ist der, dafs die beiden Salze sich zu einem Doppelsalz verbinden. Von diesem Gesichtspunkte wurden bereits die Schwankungen der Löslichkeit des Magnesiumdicarbonat bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat studiert (**85.** 476), aber die geringe Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser gestattete, die Schwankungen nur innerhalb sehr enger Grenzen zu verfolgen. Besser geeignet sind die Sulfate des Ammoniaks und des Kupfers, welche sich Molekül für Molekül miteinander verbinden.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Man setzte zwei Ballons von etwa 2 l Inhalt in schmelzendes Eis und füllte sie zu drei Viertel mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat. Auf einem Platinsieb, welches sich im oberen Teil der Flüssigkeit befindet, ruhte eine gröfsere Menge von Krystallen des Doppelsalzes, und ein langsamer Luftstrom wurde kontinuierlich durch die Flüssigkeit geleitet; auf diese Weise erhielt sich letztere konstant gesättigt. Nach 24 Stunden setzte man zu dem Inhalt des Ballons A 20—30 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat und zu dem des Ballons B 40—50 ccm einer gleichfalls gesättigten Lösung von Kupfersulfat. Nach 24 Stunden wurde eine Probe herausgenommen, das spezifische Gewicht derselben und aufserdem das Kupfer und das Ammoniak bestimmt. Die Flüssigkeiten blieben sich dann weitere 24 Stunden überlassen, worauf man eine zweite Probe herausnahm, mit der man ebenso verfuhr. Die Resultate wurden nur dann als zulässig und die Grenze der Reaktion genau bestimmend angenommen, wenn die Flüssigkeiten 24 Stunden lang eine unveränderte Zusammensetzung zeigten. Man setzte dann zu jedem Ballon eine neue Menge von Kupfersulfat, bez. Ammoniumsulfat und verfuhr in derselben Weise. Die Resultate sind in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt: die erste Rubrik giebt die Versuchsnummern an, die zweite enthält die Menge Normalschwefelsäure, welche dem Ammoniak des in 100 ccm Flüssigkeit enthaltenen Ammoniumsulfats entspricht; die Zahlen geben also halbe Moleküle Ammoniumsulfat an; die dritte Rubrik giebt gleichfalls in halben Molekülen die Menge des in demselben Volum enthaltenen Kupfersulfats an; in der vierten Rubrik finden sich die nach der weiter unten gegebenen Formel berechneten Mengen Kupfersulfat und in der fünften endlich die spezifischen Gewichte.

Es wurde auch die Löslichkeit des Kupfersulfats bei 0° bestimmt und = 14,92 g wasserfreies Sulfat für 100 Tle. Wasser gefunden:

	$SO_4(NH_4)_2$	SO_4Cu		Spez. Gew.
		Gefunden	Berechnet	
I.	II.	III.	IV.	V.
1	5,45	20,15	18,90	11,90
2	5,6	19,2	17,47	11,71
3	7	10,5	10,605	11,08
4	7,4	9,1	9,365	10,99
5	7,8	7,8	8,326	10,91
6	8,45	6,425	6,96	10,815
7	8,7	6,15	6,521	10,81
8	11,35	3,7	3,598	10,71
9	13,7	2,7	2,362	10,71
10	18,6	1,1775	1,192	10,82
11	31,2	1	0,9067	11,16

Steigende Mengen Ammoniumsulfat fällen also Kupfersulfat als Doppelsalz. Dementsprechend bleibt eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat, wenn man sie bei 0° mit Ammoniumkupfersulfat in Berührung läſst, farblos oder nimmt eine kaum sichtbare Blaufärbung an.

Versucht man, das Gesetz der Erscheinung in einen systematischen Ausdruck zu bringen, so findet man, daſs, wenn die Mengen Ammoniumsulfat nach einer geometrischen Progression zunehmen, die Mengen Kupfersulfat nach einer geometrischen Progression abnehmen. Die Kurve kann also durch eine Gleichung von der Formel:

$$m \log y = \log k - \log x$$

ausgedrückt werden, in welcher y die Quantität des Kupfersulfates, x die des Ammoniumsulfats bedeutet und m und k Konstanten sind, welche mit Hülfe der Versuche 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 bestimmt wurden, und zwar m = 0,438 und k = 1,295 460. (C. r. **102.** 113—115. [11.] Januar.]

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe,** *Über Aluminiumkresylat.* Nachdem die Produkte der trockenen Destillation des p- und m-Aluminiumkresylats durch die Vff. schon früher beschrieben worden sind, machen sie jetzt Mitteilungen über die Darstellung de o-Kresylats; es bildet eine schwarze, in Benzol leicht lösliche Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Die Produkte der Destillation wurden in drei Teile zerlegt: a. zwischen 140° und 200°, b. zwischen 200° und 300° und c. über 300°. Die Fraktion a. bestand zum gröſsten Teil aus der ursprünglichen Substanz, aus der Portion b. konnte ein Körper von der Formel $C_{14}H_{14}O$ erhalten werden, welcher sich nach seiner Bildungsweise und nach seinen Eigenschaften als o-Kresyläther erwies. Aus der Fraktion c. endlich wurde eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers von der Formel $C_{15}H_{14}O$ isoliert. (Chem. N. **52.** 267—268. 27. [19.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

Mazzari und **Possetto,** *Über Azo- und Diazoverbindungen des Thymols.* Setzt man zu einer alkalischen Lösung von Thymol 1 Mol. Diazobenzolchlorid, so erhält man einen dunkelbraunen, in warmer Kalilauge teilweise löslichen Niederschlag. Die Kalilauge giebt mit Essigsäure versetzt einen pulverförmigen, amorphen Niederschlag von gelber Farbe, den man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt. Man erhält auf diese Weise monokline, bei 85—90° schmelzende Prismen von der Formel:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH).$$

Der in Kali unlösliche Teil besteht aus dem entsprechenden Diazoderivat:

$$(C_6H_5{-}N{=}N)C_6H(CH_3)(C_3H_7)(OH).$$

Letzteres gewinnt man durch Krystallisation aus Chloroform in reinem Zustand als feine, seideglänzende, rotbraune, bei 168° schmelzende Nadeln. (Atti della R. Accad. delle Sc. di Torino **20.** 203.)

E. von Meyer, *Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben.* Die von KOLBE entdeckte Isatosäure (**84.** 774 und **85.** 302) ist im Leipziger Laboratorium genauer untersucht worden, wobei sich herausgestellt hat, daſs diese Säure mit der *Anthranilcarbonsäure* $C_6H_4.CO.NCOOH$ identisch ist. Der Name wird der Einfachheit wegen beibehalten.

Folgende Untersuchungen sind darüber ausgeführt worden:

I. **E. von Meyer** und **Th. Bellmann**, *Zur Kenntnis der Isatosäure.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 18—31.)

II. **Robert Dorsch**, *Über die Halogenderivate der Isatosäure.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 32—57.)

III. **W. Panaotovic**, *Über p-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des p-Methylisatins.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 57—75.)

R. J. Friswell und **A. G. Green**, *Über die Relation des Diazobenzanilids zum Amidoazobenzol.* Amidoazobenzol, ein Isomeres des Diazobenzanilids, wird gewöhnlich dadurch bereitet, daſs man letzteres mit salzsaurem Anilin in ätherischer oder alkoholischer Flüssigkeit in Berührung läſst. Die Umwandlung beruht nach KEKULÉ und Anderen auf einer Wechselzersetzung, nach GRIESS aber, welcher beide Körper entdeckt hatte, bildet sich das Anilid bei niederer Temperatur durch Einwirkung nitroser Dämpfe auf Anilin und die Amidoverbindung durch dasselbe Reagens bei höherer Temperatur. Die Vff. haben versucht, das Amidoazobenzol direkt aus dem Anilin oder seinen Salzen darzustellen, doch fanden sie stets, wie auch die Bedingungen des Versuchs geändert wurden, daſs das Diazobenzanilid immer zuerst entsteht, selbst wenn es, wie bei Gegenwart von Anilinsalz und in höherer Temperatur, rasch in die Amidoazoverbindung umgewandelt wird. Sie fanden ferner, daſs das Diazobenzanilid durch verdünnte Salzsäure, als auch Salpetersäure das Anilid in Diazobenzol und Anilinchloride spaltet, ferner daſs solche Mischungen mit der Zeit sich wieder zu Amidoazobenzol verbinden, selbst wenn die Säure neutralisiert wird. Aus diesen und anderen, im Original genauer angegebenen Thatsachen schlieſsen die Vff., daſs die isomere Umwandlung weder auf einer Wechselzersetzung, noch auf einer Koerzitivwirkung der Säure beruht, welche etwa dahingehen würde, aus einem indifferenten Körper einen basischen zu machen, da die Umwandlung durch starke Oxal- oder Schwefelsäure nicht hervorgebracht wird. (Chem. N. **52.** 247. 13. [5.] Nov. 1885. London Chem. Soc.)

August Bernthsen, *Studien über die Methylenblaugruppe.* Das genauere Studium dieses Farbstoffs, welcher aus p-Amidodimethylanilin durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid dargestellt wird, führte zu der Erkenntnis, daſs, früheren Angaben entgegen, in seinem Molekül auf 16 Atome Kohlenstoff drei (nicht vier) Atome Stickstoff enthalten sind, und daſs ihm die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl$ zukommt. Ferner konnte dem sog. LAUTH'schen Violett oder *Thionin*, wie es vom Vf. genannt wird, welches in analoger Weise aus p-Phenylendiamin, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht, die Formel $C_{12}H_{10}N_3SCl$ zuerteilt werden. So zeigte sich die Analogie in der Bildungsweise der Farbstoffe auch in ihren Formeln, welche nunmehr nur um C_4H_8, gleich $4 \times CH_2$, voneinander differierten. Diese Differenz erschien darin begründet, daſs, dem Zusammensetzungsunterschied der Ausgangsmaterialien entsprechend, das Methylenblau vier an zwei Stickstoffatome gebundene Methylgruppen enthalte, während diese Stickstoffatome im LAUTH'schen Violett an Wasserstoff gebunden seien (welche Betrachtung zumal für die Leukobasen genannter Farbstoffe Geltung haben muſste). Für diesen Fall aber hatte man anzunehmen, daſs ihnen beiden eine *Muttersubstanz* zu Grunde liege, aus welcher durch Eintritt zweier Amidogruppen das Leukoviolett (oder Violett), und durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Methyl das Leukomethylenblau (oder das Blau selbst) entstehe.

Das Experiment bestätigte diese Betrachtungen. Es gelang, aus Diphenylamin durch Einwirkung von Schwefel eine schön charakterisierte Verbindung, das *Thiodiphenylamin*, $C_{12}H_9NS$, zu gewinnen, welches in der That die Stammsubstanz obiger Farbstoffe ist. Somit war die Frage nach deren Konstitution im wesentlichen auf jene des Thiodiphenylamins zurückgeführt. Es ist daher diese Verbindung in Anbetracht ihrer Wichtigkeit ausführlicher studiert worden. Die im *ersten* Abschnitt dieser Arbeit niedergelegten Untersuchungen setzen auſser Zweifel, daſs es die Konstitution $NH\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle S$ besitzt.

Daſs die Leukobase des LAUTH'schen Violett, das *Leukothionin*, wie es im folgenden bezeichnet werden wird, thatsächlich Diamidothiodiphenylamin ist, hat sich durch seine Synthese aus Thiodiphenylamin nachweisen lassen. Dem Studium dieses Farbstoffs ist der dritte Abschnitt gewidmet.

Das *Methylenblau*, als der technisch bis jetzt allein wichtige Farbstoff der ganzen Gruppe, hat im fünften Abschnitt eine ausführlichere Behandlung erfahren, die sich sowohl auf seine Bildungsweise und seine Zusammensetzung, als auf seine Konstitution und seine Beziehungen zum Thionin erstreckt. Anhangsweise teilt der Vf. in diesem Abschnitt auch einige Beobachtungen über den schön roten Körper, der bei der technischen Darstellung neben dem Blau entsteht, das *Methylenrot*, mit.

Da der Eintritt zweier Amido- oder Dimethylamidogruppen das Thiodiphenylamin in die Leukobase von Farbstoffen verwandelt, so war es ferner sehr interessant, die Frage näher zu untersuchen, ob hier nur ein speziellerer Fall von Farbstoffbildung vorliege, oder ob das Thiodiphenylamin in ähnlicher Weise die Muttersubstanz einer ganzen Farbstoffklasse sei, wie dies das Triphenylmethan für die umfangreiche Klasse der Rosanilinfarben ist.

Das Ergebnis der bezüglichen Untersuchungen ist, daſs das Thiodiphenylamin schon durch den Eintritt einer einzigen Amidogruppe, ferner durch denjenigen eines oder zweier Hydroxyle in Leukofarbstoffe, teils von basischem, teils von Phenolcharakter übergeht, und daſs sogar intermediäre, gleichzeitig eine Amidogruppe und ein Hydroxyl enthaltende Verbindungen existieren. Die zugehörigen Farben können freilich, wie auch schon das Thionin, an Schönheit (oder Brauchbarkeit) mit dem Methylenblau fast alle nicht wetteifern, sind aber immerhin sehr interessante und wohl charakterisierte Verbindungen. Dem Farbstoff aus Monoamidothiodiphenylamin ist der zweite, jenem aus Monooxythiodiphenylamin der siebente, endlich demjenigen aus Dioxythiodiphenylamin, dem *Thionol*, der achte Abschnitt gewidmet. Der vierte Abschnitt behandelt einen bei der Darstellung des Lauth'schen Violett nebenher entstehenden diesem isomeren Farbstoff, das *Isothionin*; der sechste Abschnitt zwei aus dem Methylenblau z. B. durch Alkalien entstehende und ihm noch nahe verwandte Verbindungen: das schön färbende *Methylenazur* und das *Methylenviolett*. Letzteres sowie das im neunten Abschnitt besprochene, aus p-Amidophenol nach der Lauth'schen Reaktion entstehende *Thionolin* sind intermediäre Verbindungen zwischen den basischen und den Phenolfarbstoffen.

Somit erschlieſst sich eine ganze Klasse neuer schwefelhaltiger Farbstoffe, deren einzelne Glieder manche Analogie mit den Triphenylmethanderivaten aufweisen. Auf derartige Analogien, sowie auf einige weitere allgemeine Gesichtspunkte wird am Schlusse dieser Arbeit, Abschnitt zehn, hingewiesen werden, woselbst auch eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten der gewonnenen Verbindungen und einiger ihrer Eigenschaften gegeben wird.

Erster Abschnitt. *Thiodiphenylamin und seine näheren Abkömmlinge.* 1. Darstellung des Thiodiphenylamins, $C_{12}H_9NS$, aus Diphenylamin und Schwefel. 2. Andere Bildungsweisen des Thiodiphenylamins. 3. Methylthiodiphenylamin, $C_{12}H_8(CH_3)NS$. 4. Methyldiphenylaminsulfon, $C_{12}H_8(CH_3)N(SO_2)$. 5. Äthylthiodiphenylamin, $C_{12}H_8(C_2H_5)NS$. 6. Acetylthiodiphenylamin, $C_{12}H_8(C_2H_3O)NS$. 7. Konstitution des Thiodiphenylamins.

Zweiter Abschnitt. *Über Monamidothiodiphenylamin und den zugehörigen Farbstoff, das Imidothiodiphenylimid.* 1. Mononitrodiphenylaminsulfoxyd, $NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(NO_2)\end{matrix}\right\rangle SO$. 2. Amidothiodiphenylamin, $C_{12}H_8(NH_2)NS$, aus Thiodiphenylamin. 3. Imidothiodiphenylimid,

$$\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3\end{matrix}\right\rangle S\\ |\quad\diagup\\ HN\end{matrix}$$

und dessen Chlorhydrat. 4. Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid aus Amidodiphenylamin. 5. Konstitution des Imidothiodiphenylimids.

Dritter Abschnitt. *Das Lauth'sche Violett oder Thionin.* 1. Thionin, $C_{12}H_9N_3S$, aus p-Phenylendiamin, dessen Chlorhydrat und Jodhydrat; Leukothionin oder Lauth'sches Weiſs, $C_{12}H_{11}N_3S$, dessen Acetylderivat. 2. α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd:

$$NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}\right\rangle SO(NO_2)_2.$$

3. Acetylalphadinitrodiphenylaminsulfoxyd, $N(C_2H_3O)\left\langle\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{matrix}\right\rangle SO$. 4. Thionin aus Thiodiphenylamin. 5. Thionin aus Acetylthiodiphenylamin. 6. Thionin aus p-Diamidodiphenylamin. 7. Lauth'sches Violett aus p-Nitranilin und Schwefel. 8. Dinitromethyldiphenylaminsulfoxyd, $N(CH_3):C_{12}H_6(NO_2)_2:SO$. 9. Diamidomethyldiphenylamin, $N(CH_3):C_{12}H_6(NH_2)_2:S$. 10. Konstitution des Thionins.

Vierter Abschnitt. *Isothionin (dem Lauth'schen Violett isomerer Farbstoff).* 1. β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, $NH[C_{12}H_6(NO_2)_2]SO$. 2. Isothionin.

Fünfter Abschnitt. *Über Methylenblau.* 1. Jodwasserstoffsaures Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SJ$. 2. Salzsaures Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl$. 3. Freie Methylenblaubase (Tetra-

methylthioninhydroxyd). 4. Leukomethylenblau, $C_{16}H_{19}N_3S$. 5. Acetylleukomethylenblau,

$$N(C_2H_3O)\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3-N(CH_3)_2\\ \quad>S\\ C_6H_3-N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

. 6. Pentamethylleukothionindijodmethylat,

$$N(CH_3)\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3-N(CH_3)_2.CH_3J\\ \quad>S\\ C_6H_3-N(CH_3)_2.CH_3J\end{array}\right. ;$$

die freie Ammoniumbase:

$$N(CH_3)\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3-N(CH_3)_3.OH\\ \quad>S\\ C_6H_3-N(CH_3)_3.OH\end{array}\right. ;$$

7. Versuche zur Gewinnung des Methylenblaues durch Methylierung des Thionins. 8. Bildung von Methylenblau aus dem sogenannten Dimethylphenylengrün. 9. Die Konstitution des Methylenblaues. 10. Über die medizinische Verwendbarkeit des Methylenblaues. 11. Methylenrot.

Sechster Abschnitt. *Über die bei kürzerer Einwirkung von Alkali auf Methylenblau entstehenden Produkte, Methylenviolett und Methylenazur.* 1. Methylenviolett oder Dimethylthionolin,

$$-N\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3-N(CH_3)_2\\ \quad>S\\ C_6H_3-O-\end{array}\right.$$

. 2. Methylenazur.

Siebenter Abschnitt. *Über Monooxythiodiphenylamin und den zugehörigen Farbstoff.* 1. Oxythiodiphenylimid. 2. Oxythiodiphenylamin.

Achter Abschnitt. *Über das Thionol (Dioxythiodiphenylimid).* 1. Einwirkung der Schwefelsäure auf Thiodiphenylamin: Thionol. 2. Leukothionol. 3. Triacetylleukothionol. 4. Verhalten des Methylenblaues gegen Alkalien bei längerer Einwirkung. 5. Verhalten des Thionins gegen Alkalien oder konzentrierte Schwefelsäure.

Neunter Abschnitt. *Thionolin.* 1. Thionolin aus p-Amidophenol. 2. Thionolin aus Thionin.

Zehnter Abschnitt: *Zusammenstellung und Schlufsbemerkungen.* Durch den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ist erwiesen, dafs das Thiodiphenylamin in hervorragendem Mafse zur Bildung von Farbstoffen befähigt ist, in deren Leukoverbindungen es durch Eintritt von NH_2, OH, $2NH_2$, $2N(CH_3)_2$, 2OH, NH_2 und OH, $N(CH_3)_2$ und OH etc. übergeht.

Diese Verbindungen sind den Triphenylmethanderivaten ganz analog, und zwar korrespondieren diejenigen mit zwei substituierenden Gruppen dem dreifach amidierten, resp. hydroxylierten Triphenylmethan, während jene mit nur einem NH_2 (oder OH) den mono- (resp. di-)substituierten Triphenylmethanderivaten entsprechen, auch in Bezug auf ihren mangelhafter ausgebildeten Farbstoffcharakter.

Andererseits zeigen die beschriebenen Verbindungen in ihrer Konstitution viele Analogien mit Derivaten des Diphenylamins, z. B. mit dem Dimethylphenylengrün (Bindschedler's Grün) und den Indophenolen; zu mehreren dieser Diphenylaminabkömmlinge existieren auch genetische Beziehungen.

Die folgende Tabelle auf S. 140, in welcher der Einfachheit halber die Leukoverbindungen der Farbstoffe statt dieser selbst aufgeführt werden, veranschaulicht die angedeuteten Beziehungen (wobei die horizontalen Glieder einander korrespondieren).

Die Verwandtschaft dieser drei Klassen von Farbstoffen zeigt sich auch darin, dafs sie alle die Amido- oder Oxygruppen in *Parastellung* zum Imidstickstoff, resp. Methinkohlenstoff enthalten. Die in der mittleren Vertikalreihe verzeichneten Leukoverbindungen gehen in derselben Weise wie die der ersten, sowie mehrere der dritten Reihe in Farbstoffe über, also unter Austritt zweier Wasserstoffatome und Verkettung des Imidstickstoffs mit einem Amidstickstoff- oder Hydroxylsauerstoffatom, z. B.:

$$N\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3-OH\\ \quad>S\\ C_6H_3-O\end{array}\right.$$, Thionol.

Triphenylmethan	Thiodiphenylamin	Diphenylamin
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$	$NH\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}S$	$NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$ Monamidotriphenylmethan	$NH\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4{-}NH_2\end{cases}S$ p-Amidothiodiphenylamin	$NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$ p-Amidodiphenylamin
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$ Diamidotriphenylmethan		
$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\S_6H_4.NH_2\end{cases}$ Paraleukanilin	$NH\begin{cases}C_6H_3{-}NH_2\\C_6H_3{-}NH_2\end{cases}{>}S$ Leukothionin (u. Isom.)	$NH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$ p-Diamidodiphenylamin
$CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$ „Leukokrystallviolett“	$NH\begin{cases}C_6H_3{-}N(CH_3)_2\\C_6H_3{-}N(CH_3)_2\end{cases}{>}S$ Leukomethylenblau	$NH\begin{cases}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{cases}$ Tetramethyldiamidodiphenylamin (Leukodimethylphenylengrün)
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4.OH\end{cases}$ (Oxytriphenylmethan)	$NH\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4{-}OH\end{cases}S$ Oxythiodiphenylamin	$NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.OH\end{cases}$ p-Oxydiphenylamin
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$ Leukobenzaurin		
$CH\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$ Leukaurin	$NH\begin{cases}C_6H_3{-}OH\\C_6H_3{-}OH\end{cases}{>}S$ Leukothionol	$NH\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$ Dioxydiphenylamin (Leukochinonphenolimid)
$CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.OH\end{cases}$ (intermediär) Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan	$NH\begin{cases}C_6H_3{-}N(CH_3)_2\\C_6H_3{-}OH\end{cases}{>}S$ Leukomethylenviolett	$NH\begin{cases}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\C_6H_4{-}OH\end{cases}$ Leukoindophenol (der Benzolreihe) oder Leukophenolblau.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Thiodiphenylaminderivaten ist zwar nicht erschöpfend, aber doch in den wichtigeren Fällen eingehend untersucht worden; so ist der Abbau des Methylenblaus über Methylenviolett in Thionol, wie jener des Thionins über Thionolin in Thionol vollständig durchgeführt.

Mit der Änderung der Zusammensetzung ist eine Veränderung der Farbe verbunden derart, daſs ein Austausch der Gruppe $=NH$, resp. $=N(CH_3)_2Cl$ gegen O die Farbe nach Rot hin, umgekehrt der Eintritt von Methylgruppen die rote, resp. violette Farbe nach Blau hin verändert (auch die Beständigkeit erhöht). Zum Vergleich können natürlich nur analoge Lösungsmittel und Verbindungen in Betracht kommen, also entweder die freien Basen oder ihre salzsauren Salze. Die Farbe der letzteren ist beim Methylenviolett roter, beim Thionin blauer als die der ersteren. Mit der Dicke der Schicht verschiebt sich in der Regel ihre Farbe nach der linken Seite des Spektrums, doch wird auch (beim salzsauren Isothionin) das Umgekehrte beobachtet.

In einer dem Original beigegebenen Zeichnung hat der Vf. die Absorptionsspektra der wichtigsten Farbstoffe dieser Klasse wiedergegeben, sowie zum Vergleich jene des Fuchsins, Krystallvioletts und Anilinblaus (wasserlöslich, 6 B) hinzugefügt. Man ersieht

aus derselben, daſs die meisten Farbstoffe in dünner Lösung zwei Absorptionsstreifen, deren einer meist schwächer ist als der andere, aufweisen, welche bei dickerer Schicht zu einem einzigen gröſseren Band zusammenflieſsen. Dieses ist nach der minder brechbaren Seite des Spektrums fast in allen Fällen ziemlich scharf begrenzt, und die Grenze verschiebt sich bei Konzentrationsänderungen relativ wenig; sie liegt im allgemeinen um so mehr nach links, je blauer der Farbstoff ist. Beim Methylenviolett und Thionolin beobachtet man, daſs derjenige der beiden Absorptionsstreifen, welcher beim salzsauren Salz der schwächere ist, umgekehrt im Spektrum der freien Base der weit intensivere ist. Fast alle Spektra sind selbst bei dickeren Schichten im Rot hell (ausgenommen Methylenblau und Methylenazur, die in dickeren Schichten kaum Rot durchlassen); das Ultrarot ist meist, zumal bei den blaueren Verbindungen, geschwächt, häufig auch das Ultraviolett (Thionol, Imidothiodiphenylimid, Isothionin), während es besonders von Methylenblau (nicht -azur) und freiem Thionin schön durchgelassen wird. Einzelne Farbunterschiede sind nicht so sehr durch die verschiedene Lage der Absorptionsbänder, als durch die Differenzen in der Intensität derselben bedingt (z. B. freies und salzsaures Methylenviolett.)

Die folgende Zusammenstellung enthält unter λ (in Milliontelmillimetern) die ungefähre Angabe der Wellenlängen derjenigen Strahlen, bei welchen im Spektrum sehr verdünnter Lösungen der helle rote Streifen nach rechts hin ziemlich scharf abscheidet, und unter λ' und λ'' die Wellenlängen, welche der ungefähren Mitte der Absorptionsstreifen entsprechen. Die Beobachtungen müſsten mit genaueren Meſsapparaten ausgeführt werden, um aus ihnen Schlüsse über den Einfluſs des Eintritts von Methyl etc. auf die Lage von λ, λ' etc. zu ziehen. Immerhin mag darauf aufmerksam gemacht werden, daſs dem Eintritt von vier Methylgruppen ins Thionin (HCl-Salz) eine Zunahme von z. B. etwa $\lambda' = 65$, $\lambda'' = 55$, also etwa $= 4 \times 15$, entspricht, während Krüss für den Eintritt *eines* Methyls in den Indigo eine Verschiebung von λ um 15 beobachtet hat. Desgleichen nimmt λ' beim Übergang von Thionolin in Methylenviolett (freie Basen) um etwa 30 zu. Auch die Farbe der Lösungen und der festen Verbindungen, sowie einige Reaktionen derselben sind zum Vergleich in die Tabelle eingetragen. Wie man sieht, sind die Rosanilinfarben schon durch ihr Verhalten gegen konzentrierte H_2SO_4 oder HCl leicht von den ähnlichen Thiodiphenylaminderivaten zu unterscheiden.

	λ	λ'	λ''	Farbe der Lösung	Oberflächenfarbe	Farbe der Lösung in konz. H_2SO_4	konz. HCl
Methylenblau, HCl-Salz	690	670	(620)	blau	bronzef., indigof., grün	grün	blau(Stich grünlichblau)
Methylenazur, „	665	650	600	blau, Stich violett, fluor. rot	bronzef., grün	„	blau
Methylenviolett „	650	(635)	585	grauviolettrot bis violett	schwärzlich	(violett) blau	„
Methylenviolett, frei . .	640	625	(575) (λ''' 470)	blauviolett, fluor. rot	canthar.-grün	(violett) blau	„
Thionin, HCl-Salz . . .	625	605	(565)	violett, Ablauf blau	„	grün	rein blau
Thionin, frei	620	610	—	violettrot, fluor. rot	braungelblich, grün	„	„
Imidothiodiphenylimid, $ZnCl_2$-Doppelsalz . .	620	605	560	violettrot, Ablauf violett	kupferf. braun, schwach bronzef.	grün, Abl. gelbgrün	violettrot
Isothionin, HCl-Salz . .	580	(535)	—	violettblau, Ablauf rot	grün	violett	„
Thionolin, „ . .	605	(595)	555	purpurrot		(violett) blau	blau-violettrot
Thionolin, frei	605	595	(515)	violettpurpurn, Ablauf violett, fluor. rot	grün (gelblichgrün)	(violett) blau	„

	λ	λ'	λ''	Farbe der Lösung	Oberflächenfarbe	Farbe der Lösung in konz. H_2SO_4	konz. HCl
Thionol, HCl-Verbindung in NaOH . . .	605	595	(515)	violett fluor. rot	HCl-Vbdg.: grün	blau(blauviolett)	rot
Oxythiodiphenylimid. .	—	—	—	(braun)	braun	schwärzlichblau	—
Fuchsin	560	550	—			gelb	gelb
Methylviolett (Hexamethyl-) . . , ...	605	600	(550)			gelbrot	orange
Alkaliblau (6 B)	640	590	—			blutrot	braun

(Lieb. Ann. **230**. 73—211. Sept. 1885.)

G. Foth, *Über eine Nitrotoluidinsulfonsäure.* Der Vf. versuchte, diese Säure aus dem o-Nitroparatoluidin (Schmelzpunkt 77,5°) sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelsäurechlorhydrin darzustellen und erhielt nach den beiden Methoden dieselbe Säure $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^2(NH_2)^4(SO_3H)^5$. Sie bildet, aus Wasser umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln, die sich an der Luft und im Lichte dunkler färben, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem etwas löslicher und in Alkohol kaum löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen. Dargestellt wurde das Kalium-, Barium-, Blei-, Ammonium- und Silbersalz.

Eine Disulfonsäure aus der Nitrotoluidinsulfonsäure darzustellen, glückte nicht.

Die Diazoverbindung $C_6H_2.CH_3.NO_2 \! < \!\begin{matrix} SO_3 \\ N \end{matrix}\! > \! N$ entsteht nur sehr langsam beim Einleiten von salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol, in welchem die freie Sulfonsäure suspendiert ist, jedoch sehr leicht, wenn man die Lösung ihres Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit vermischt und unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzugiefst.

Nitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(SO_3H)^5$, bildet sich aus der vorigen durch Einschliefsen mit absolutem Alkohol und Erhitzen auf 100°. Von ihr wurde das Barium-, Blei- und Kaliumsalz und das Chlorür dargestellt.

Toluidinsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^5$, entsteht durch Reduktion der vorigen mit Schwefelammonium. Dargestellt wurde das Bariumsalz.

Oxäthylnitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.NO_2.OC_2H_5.SO_3H$, entsteht durch Erhitzen der Diazoverbindung mit Natriumalkoholat. Dargestellt wurde das Barium- und das Kaliumsalz.

Die aus der Diazoverbindung dargestellten Säuren, Nitrotoluolsulfonsäure und Toluidinsulfonsäure, gestatten die relative Stellung der Sulfogruppe mit Wahrscheinlichkeit zu bestimmen. Da von dem o-Nitro-p-toluidin ausgegangen und an die Stelle von NH_2 Wasserstoff eingeführt wurde, so stehen in der Nitrotoluolsulfonsäure und der Amidotoluolsulfonsäure $CH_3.NO_2$ und $CH_3:NH_2$ in der Stellung 1 : 2; für die Sulfogruppe ist die Stelle 4 ausgeschlossen, es bleibt also die Wahl zwischen den drei Säuren:

1. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(SO_3H)^3$,
2. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(SO_3H)^5$,
3. $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(SO_3H)^6$.

Hess (Ber. Chem. Ges. **14**. 489) stellte aus o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 150° bis 160° eine Sulfonsäure dar, deren Chlorid aus Äther und Eisessig in Tafeln krystallisierte, die bei 36° schmolzen. Diese Säure hat sehr wahrscheinlich die unter 3 angegebene Struktur und da sie, nach dem Schmelzpunkt des Chlorürs, nicht identisch mit der obigen ist, so bleibt für diese nur eine der unter 1 und 2 gegebenen Gruppierungen.

v. Pechmann (Lieb. Ann. **173**. 215) hat eine Nitrotoluolsulfonsäure beschrieben, die der unter 1 gegebenen Formel entspricht. Weil aber das Chlorür und Amid der Säure nicht dargestellt wurden, hat Vf., um die Vergleichung mit seiner Säure zu ermöglichen, diese Versuche nachgeholt. Eine nach den Angaben von Pechmann's dargestellte Nitrotoluolsulfonsäure gab ein Chlorür, dessen Schmelzpunkt 58,5° und ein Amid, dessen Schmelzpunkt 163,5° war. Also auch diese Säure ist nur isomer mit der vom Vf. untersuchten, für welche mithin nur die Struktur $C_6H_3.(CH_3)^1.(NO_2)^2.(SO_3H)^5$ übrig bleibt. Die Toluidinsulfonsäure, welche er aus dieser Nitrosäure erhielt, gab ein in Blättchen krystallisierendes Bariumsalz mit 7 Mol. Krystallwasser. Pagel, Nevile und Winther haben

ein Bariumsalz mit demselben Krystallwassergehalt beschrieben, und nach ihren Untersuchungen mufs die Säure desselben auch einer der unter 1 und 2 gegebenen Formeln entsprechen. Der vom Vf. untersuchten Nitrotoluidinsulfonsäure kommt also die Formel $C_6H_2.(CH_3)^1(NO_2)^2.(NH_2)^4.(SO_3H)^6$ zu.

Jodtoluidinsulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^2.J^4(SO_3H)^6.H_2O$, aus der Diazoverbindung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure entstanden. Dargestellt wurde das Barium- und Silbersalz.

Toluylendiaminsulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^2(NH_2)^4(SO_3H)^6$. Die Nitrotoluidinsulfonsäure wird nicht von Schwefelammonium, wohl aber von Zinnchlorür in die Toluylendiaminsulfonsäure übergeführt. Nachdem die durch Erwärmen beförderte Reaktion beendigt ist, leitet man durch die mit Wasser verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff und konzentriert das Filtrat auf dem Wasserbad. Es scheiden sich Krystalle der Chlorwasserstoffverbindung der Toluylendiaminsulfonsäure aus, die sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von Salzsäure zersetzen und auf diesem Wege leicht ganz frei von Salzsäure zu bekommen sind: Man kocht die fein gepulverte salzsaure Verbindung einige Zeit mit Wasser, gieſst die Flüssigkeit klar ab und kocht den Rückstand noch so oft mit Wasser aus, bis Silberlösung in diesem keine Salzsäure mehr nachweist. Die ungelöst gebliebene Toluylendiaminsulfonsäure wird endlich aus viel heiſsem Wasser umkrystallisiert. Aus den abgegossenen Flüssigkeiten gewinnt man durch Eindampfen die in Lösung gegangene Toluylendiaminsulfonsäure wieder. Kleine, harte, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Prismen oder Rhomboeder, ohne Krystallwasser, selbst in heiſsem Wasser sehr schwer löslich. Spaltet beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr Schwefelsäure ab. Dargestellt wurden: die Chlorwasserstoff-, Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Barium- und Kaliumverbindung.

Nitrotolylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^2(N_2H_3)^4(SO_3H)^6$. Behufs ihrer Darstellung wird die Diazoverbindung in eine kalt gehaltene Lösung mäſsig verdünnter saurer Zinnchlorürlösung eingetragen; sie löst sich zuerst, aber sehr bald setzt sich am Boden die Hydrazinverbindung als hellgelbe amorphe Masse ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus heiſsem Wasser umkrystallisiert wird. Da sie sich beim längeren Kochen mit Wasser etwas zersetzt, mufs sie mit heiſsem Wasser übergossen und nach einmaligem Aufkochen die Lösung vom Rückstand abgegossen werden; beim Erkalten scheidet sich dann die Hydrazinverbindung ab. — Schwach gelb gefärbte quadratische Tafeln oder Blättchen ohne Krystallwasser. Auf dem Platinblech verpuffend, schwer löslich in kaltem Wasser. In der Siedehitze reduziert die Lösung Sublimat zu Calomel; aus alkalischer Silberlösung scheidet sie schon bei gelindem Erwärmen das Metall ab; Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reduziert; Eisenchlorid wird in Eisenchlorür verwandelt; Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte unter Stickgasentwicklung reduziert, ebenso wirkt chromsaures Kalium. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid wird $^2/_3$ des Stickstoffs gasförmig entwickelt. Das Bariumsalz bildet lange gelbe Prismen. (Lieb. Ann. **230**. 298—313. Okt. 1885. Greifswald.)

L. Richter, *Über zwei Disulfonsäuren des p-Toluidins.* 1. *p-Amidotoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2.CH_3.NH_2.SO_3H.SO_3H.2H_2O$. Dargestellt nach dem Verfahren von Nevile und Winther durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile p-Toluidin und englischer Schwefelsäure auf 210—230° und Erhitzen der zuerst gebildeten Monosulfonsäure mit SO_3HCl im Ölbade zuletzt bis 160°; weiche Krystallmasse aus mikroskopischen Nadeln, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich, giebt bei 120° das Krystallwasser ab und verliert im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 140° erhitzt 1 Mol. Schwefelsäure. Sie bildet neutrale und saure Salze: Barium-, Kalium- und Bleisalz.

Die *Diazotoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2.CH_3.N_2.(SO_3H)_2$, entsteht, wenngleich nicht leicht, durch Einleiten von salpetriger Säure in einen Brei der Disulfonsäure mit Wasser oder Alkohol unter Abkühlung durch Eis. Dargestellt: Kalium-, Barium- und Bleisalz.

p-Kresoldisulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.OH.(SO_3H)_2$, wurde aus den diazotoluoldisulfonsauren Salzen durch Kochen mit Wasser gewonnen; braungefärbter Krystallbrei von langen Nadeln, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Dargestellt: Barium-, Kalium- und Bleisalz.

Dinitroparakresol, $C_6H_2.CH_3.OH.(NO_2)_2$. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Amidodisulfonsäure, in welche salpetrige Säure eingeleitet worden ist, wird Stickgas in reichlicher Menge entwickelt, und es setzen sich gelbe Nadeln und ölige Tropfen ab. Diese besitzen die Zusammensetzung des Dinitrokresols. Es ist also beim Abdampfen Schwefelsäure ausgetreten und zugleich hat die immer in der Lösung vorhandene Salpetersäure nitrierend gewirkt. Das Dinitrokresol löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert daraus in langen citronengelben Nadeln, in Wasser ist es ziemlich schwer löslich; diese Lösungen besitzen eine intensiv gelbe Farbe und werden auf Zusatz von Alkalien

dunkel orangerot. Der Schmelzpunkt liegt bei 82,5°. Dargestellt: Barium-, Kalium-, Ammonium- und Silbersalz.

p-Bromtoluoldisulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.Br(SO_3H)_2$, deren Barium- und Kaliumsalz und Chlorür; *p-Bromtoluoldisulfonamid*, $C_6H_2.CH_3.Br.(SO_2NH_2)_2$; *p-Jodtoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2.CH_3.J(SO_3H)_2$, Barium-, Kalium-, Silbersalz, Chlorid und Amid.

Zur Ermittelung der Struktur der p-Amidotoluoldisulfonsäure mufste die Amidogruppe eliminiert werden, um zu einer Toluoldisulfonsäure zu gelangen, welche vielleicht mit einer schon bekannten identifiziert werden konnte. Dies gelang durch Behandlung der Jodtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam.

Toluoldisulfonsäure, $C_6H_3.CH_3(SO_3H)_2$, feine, gelbliche Nadeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Davon wurde dargestellt: das Barium- und Kaliumsalz, Chlorid und das Amid, woraus sich ergab, dafs diese Toluoldisulfonsäure schon von Hakansson (Ber. Chem. Ges. **5.** 1084) durch Erhitzen der Toluolmonosulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° dargestellt worden ist. Da der Vf. von der p-Amidotoluolmetasulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^3(NH_2)^4$, ausgegangen war, so bleiben für die zweite Sulfongruppe noch die drei Stellen 2,5 und 6 zur Verfügung.

Die nach Wegnahme der Amidogruppe bleibende Toluoldisulfonsäure könnte also die Stellung 3,5 haben. Diese Säure ist von Hasse dargestellt worden und weicht wesentlich von der des Vf. ab. Mithin bleiben nur noch die beiden Stellungen 2,3 und 3,6 übrig, zwischen denen zur Zeit noch keine Entscheidung zu treffen ist.

Hydrazintoluoldisulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.N_2H_3(SO_3H)_2$. Zu ihrer Darstellung wurde das diazotoluoldisulfonsaure Kalium mit mäfsig verdünnter saurer Zinnchlorürlösung unter Abkühlen versetzt. Sie krystallisiert aus der konzentrierten wässerigen Lösung in warzigen Formen, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind, löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, entwickelt mit Eisenchlorid Stickgas und verbrennt auf Platinblech unter Aufblähen. Dargestellt wurden: das neutrale und saure Bariumsalz.

2. *Amidotoluoldisulfonsäure*, $C_6H_2.CH_3.NH_2.SO_3H.SO_3H.2^1/_2H_2O$, lange, seidenglänzende, faserig vereinigte Nadeln. Dargestellt wurde: das neutrale und saure Barium-, Kalium- und Bleisalz. (Lieb. Ann. **230.** 313—333. Okt. 1885. Greifswald.)

J. Sartig, *Über die o-Amidometaxylolsulfonsäure.* Diese Säure ist schon von Jacobsen (Ber. Chem. Ges. **16.** 193) aus dem Xylidin des Handels durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und aus einer von Harmsen (Ber. Chem. Ges. **13.** 1558) beschriebenen Nitrometaxylolsulfonsäure durch Reduktion mit Schwefelammonium dargestellt worden. Auch Deumelandt (Ztschr. f. Chem. 1866. 22) scheint dieselbe Säure unter den Händen gehabt zu haben. Der Vf. hat sie aus Xylidin von Kahlbaum durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure, wobei sie neben geringen Mengen p-Amidotoluolmetasulfonsäure entsteht, dargestellt. Sie besafs die von Jacobsen angegebenen Eigenschaften.

Hieraus gewann der Vf. die Diazoverbindung, $C_6H_2(CH_3)_2\langle{}^{SO_3}_{N}\rangle N$, die Bromxylolsulfonsäure, $C_6H_2.(CH_3)^1.(CH_3)^3.Br^6(SO_3H)^4$, die Xylenolsulfonsäure, $C_6H_2.(CH_3)^1.(CH_3)^3.(OH)^6.(SO_3H)^4$, die Oxäthylxylolsulfonsäure, $C_6H_2.(CH_3)^1.(CH_3)^3,(OC_2H_5)^6.(SO_3H)^4$, die Nitroxylidinsulfonsäure, $C_6H.(CH_3)^1.(CH_3)^3.(NH_2)^6.NO_2.(SO_3H)^4$, die Nitroxylenolsulfonsäure, $C_6H.(CH_3)^1.(CH_3)^3.(OH)^6.NO_2.(SO_3H)^4$, die Bromnitroxylolsulfonsäure, $C_6H.(CH_3)^1.(CH_3)^3.Br^6.NO_2.(SO_3H)^4$, die Oxäthylnitroxylolsulfonsäure, $C_6H.(CH_3)^1.(CH_3)^3.(OC_2H_5)^6.NO_2.(SO_3H)^4$, und die Diamidoxylolsulfonsäure, $C_6H.(CH_3)^1.(CH_3)^3.(NH_2)^6.NH_2.(SO_3H)^4$. (Lieb. Ann. **230.** 333—45. Okt. 1885. Greifswald.)

Wilhelm Epstein, *Über die Kondensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak.* Zimmtaldehyd und Ammoniak in konzentrierter wasserfreier alkoholischer Lösung und Acetessigäther liefern als Kondensationsprodukt den *Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther*, $C_{21}H_{25}O_4N = C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ CH{:}CH.C_6H_5.N_2\\ (COOC_2H_5)_2\end{cases}$, eine weifse Substanz mit gelblichem Fluoreszenzschein, welche von 146° ab sintert und bei 148—149° schmilzt. Der *Benzylidenhydrocollidindicarbonsäureäther*, $C_{21}H_{23}O_4N = C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ CH{:}CH.C_6H_5\\ (COOC_2H_5)_2\end{cases}$, wird wie der Hydrocollidindicarbonsäureäther leicht zu einem zwei Wasserstoffe weniger enthaltendem Körper oxydiert, der nun ein echtes Pyridinderivat darstellt; die Oxydation wird auch hier durch Einleiten von salpetriger Säure in die in Alkohol suspendierte Substanz bewirkt. Die Krystalle des Dicarbonsäureäthers schmelzen bei 39° und bilden mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure Salze, welch letztere auf Zusatz der Säure zur alkoholischen Lösung in gelben, seideglänzenden haarförmigen Krystallen ausfallen. Das Platin-

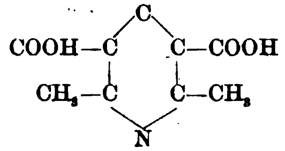
doppelsalz des Äthers fällt aus dessen Lösung in Alkohol auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid als hellorangefarbener krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 195°. Der Dicarbonsäureäther wird durch alkoholische Kalilauge verseift; das enstandene benzylidencollidindicarbonsaure Kali, welches sich in grofsen durchsichtigen Krystallen ausfällt, liefert auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der Benzylidencollidindicarbonsäure, eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser schon in der Kälte zersetzt wird. Die *Benzylidencollidindicarbonsäure*, $C_{17}H_{15}O_4N = C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ CH{:}CH.C_6H_5\\ (COOH)_2\end{cases}$, schmilzt bei 218—219°; an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet enthält sie 2 Mol. Krystallwasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure nahezu vollständig verloren gehen. Die vom Krystallwasser befreite Substanz schmilzt bei 241°. Die reine Säure hat einen stark bitteren Geschmack, liefert mit Platinchlorid ein Doppelsalz und mit Eisenchlorid eine gelatinöse Fällung. Die konzentrierten Lösungen einiger Metallsalze, wie Mercuro- und Silbernitrat, Bariumchlorid, Zinnchlorür, Kupfersulfat, Mercurichlorid, essigsaures Blei, Bismutnitrat u. a., erzeugen nicht krystallinische Niederschläge, welche sehr wenig geeignet für die Analyse sind. Bei der Oxydation der Benzylidencollidindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat entstand die *Lutidintricarbonsäure*, $C_{10}H_9O_6N = C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ (COOH)_3\end{cases}$, neben Benzoesäure. Erstere bräunt sich beim Erhitzen im Kapillarrohre von 220° an und zersetzt sich beim weiteren Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, ist also verschieden von der durch Oxydation von Collidintricarbonsäure entstehenden Lutidintricarbonsäure, welche bei 212° schmilzt. Beim Erkalten einer kochenden Lösung der Säure in rauchender Salzsäure krystallisiert die Chlorwasserstoffverbindung in schwach gelblichen langen Spiefsen; dieselbe wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Ein Platindoppelsalz der Lutidintricarbonsäure konnte nicht dargestellt werden. Die Carbonsäure bildet mit den Schwermetallen schwer lösliche und meist gut krystallisierende Salze; ihre mit Ammoniak kochend neutralisierte Lösung giebt daher im Gegensatz zu der Lösung des Ammoniumsalzes der aus Collidindicarbonsäure entstehenden Tricarbonsäure mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes deutliche Rotfärbung, deren Intensität beim Kochen zunimmt. Analysiert wurden das Silber-, Blei- und Kupfersalz. Aus der Lutidintricarbonsäure konnte durch Destillation mit Ätzkalk im Wasserstoffstrome das ihr entsprechende *Lutidin*, $C_7H_9N = C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ H_3\end{cases}$, in ausreichender Menge gewonnen werden. Das Platindoppelsalz wird in charakteristischen orangeroten Krystallen vom Schmelzpunkt 215—216° erhalten, das Golddoppelsalz schmilzt bei 122—123°, das Pikrat bei 161°, das Dichromat scheidet sich aus wässeriger Lutidinlösung durch Zusatz von Chromsäure als braunes Öl ab, welches beim Reiben mit dem Glasstabe zu gelbroten abgeschrägten Prismen erstarrt, und bei 92° schmilzt.

Das Chromat verbindet sich mit Ammoniak zu einem Ammoniumsalze, $C_7H_9N.NH_3.H_2Cr_2O_7$, welches bei etwa 160° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Die wässerige Lösung des Lutidins giebt flockige Niederschläge mit Zink-, Cadmium- und Eisensulfat, sowie mit Eisenchlorid. Vf. teilt das Verhalten der Base zu anderen Metallsalzen ebenfalls mit. Silbernitrat giebt mit Lutidin einen Niederschlag, dessen Silbergehalt auf die Formel $(C_7H_9N_2)AgNO_3$ hinweist. Das Lutidin destillierte bei 144—146° als farbloses, stark alkalisches Öl über. Bei der Darstellung desselben ging als zweite Fraktion beim Abdestillieren im Wasserdampfstrome eine in Wasser schwer lösliche Base über, deren Platinchloriddoppelsalz zwischen 190—200° schmolz und wahrscheinlich Benzylidencollidin ist.

Das vom Vf. erhaltene Lutidin ist isomer mit dem von A. HANTZSCH (**83**. 42; Ber. Chem. Ges. **17**. 2908) dargestellten α-γ-Dimethylpyridin, dessen Platindoppelsalz bei 216—217° schmilzt. Mit dem einen der von LADENBURG und ROTH (Ber. Chem. Ges. **18**. 51) aus dem im animalischen Teer enthaltenen Homologen des Pyridins mittels der Quecksilberdoppelsalze isolierten Dimethylpyridine teilt das beschriebene Lutidin den Siedepunkt; auch die Schmelzpunkte der Quecksilberverbindungen sind die gleichen. Das Quecksilbersalz des letzteren schmilzt bei 188°, dasjenige des ersteren bei 186°. Bei dem Mangel weiterer vergleichbarer Angaben läfst sich über die Identität der beiden Basen Bestimmtes nicht aussagen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Lutidin in die bei 236—237° schmelzende α-Pyridindicarbonsäure über, welche je nach der Ausscheidungsweise aus ihren Lösungen verschiedenen Wassergehalt zeigte. Die in der Hitze ausgeschiedenen Schüppchen waren wasserfrei, während die aus der kalten Lösung beim Eindunsten im Vakuum erhaltenen Nadeln $1^1/_2$ Mol. H_2O enthielten. Die Säure ist ihren Eigenschaften

und Verhalten zu Metallsalzen zufolge identisch mit der von Ramsay (**79.** 271) beschriebenen α-Pyridindicarbonsäure. Das Chlorid der Säure schmolz, übereinstimmend mit den Angaben Ramsay's, bei 60—61° und siedete bei 284°. In den von der Darstellung der Dicarbonsäure restierenden Mutterlaugen befand sich eine bitter schmeckende, in Nadeln krystallisierende und bei 183° schmelzende Säure, welche wahrscheinlich Picolinmonocarbonsäure ist. Den oben beschriebenen Kondensationsprodukten kommt die wahrscheinlich symmetrische Strukturformel:



zu.

(Lieb. Ann. **231.** 1—36. 2. September [13. November] 1885. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.)

K. Elbs und **E. Tölle**, *Zur Kenntnis der Triphenylessigsäure.* Die Vff. haben gröfsere Mengen dieser Säure in folgender Weise dargestellt.

In einen Kolben werden 250 g Aluminiumchlorid eingetragen, sofort mit 340 g Benzol übergossen, 250 g geschmolzene Trichloressigsäure zugesetzt und am Rückflufskühler so lange erwärmt, bis die anfangs grüne, gallertartige Masse in eine dicke, schwarze Flüssigkeit verwandelt ist; durch vorsichtigen Wasserzusatz geht dieselbe unter heftiger Reaktion in einen gelblichen, festen Körper über, der bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf immer etwas Chloroform liefert. Die Hauptmenge bleibt als sandiges, hellgelbes Pulver im Kolben zurück und enthält neben vielen anderen Produkten Triphenylessigsäure als Aluminiumsalz; durch Auskochen der getrockneten Masse mit Xylol geht nämlich nur sehr wenig freie Säure in Lösung. Man erwärmt zur Gewinnung der Triphenylessigsäure am besten mit verdünntem wässerigem Ammoniak, filtriert und fällt mit verdünnter Salzsäure rohe Triphenylessigsäure als flockigen, blassgelben Niederschlag, welchen man aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Triphenylessigsäure beträgt blofs 5 p. c. der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt liegt bei 264° C. Am besten krystallisiert die Säure, und zwar in farblosen, gut ausgebildeten Prismen beim Erkalten einer heifsen, alkoholischen Lösung; in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist sie schwerer löslich, als in Eisessig und in Alkohol.

Die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dafs nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre neutralen Salze gar nicht gewonnen werden können.

Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine leicht lösliche Monosulfonsäure. Gegen Oxydationsmittel ist die Triphenylessigsäure sehr beständig; weder Chromsäure in Eisessiglösung, noch Kaliumpermanganat greifen sie mehr als spurenweise an. Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird sie langsam aber vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. (Journ. prakt. Chem. **32.** 622—30. Freiburg i. B. Dez. 1885.)

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Über die Umwandlung des Terpentinöls in ein aktives Terpilen.* (C. r. **101.** 50—52 [4.*] Januar.)

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* In dieser Arbeit werden folgende Körper behandelt: Borneol, Borneolbromid, $C_{10}H_{18}OBr_2$, und Borneolbromhydrat, $(C_{10}H_{18}O)_2.BrH$, Borneoljodhydrat, $(C_{10}H_{18}O)_2.HJ$, Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Camphen, $C_{10}H_{16}$, Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, das sogenannte Borneen (kein einheitlicher Kohlenwasserstoff), schwedisches Terpentinöl: Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, Sylvestrenchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, Dipenten und Dipententetrabromid, russisches Terpentinöl: Sylvestren und Sylvestrenchlorid, Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2Cl$, Terpinchlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, Terpinjodid, $C_{10}H_{18}J_2$; über das sogenannte Terpinol $C_{20}H_{34}O$, Terpinen und Terpineol, Terpinhydrat und sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisessig, Kaliumdisulfat; Terpinen, $C_{10}H_{16}$, Terpinolen und dessen Bromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Terpineol, $C_{10}H_{17}.OH$, und dessen Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$.

Der Übersicht wegen stellt der Vf. die von ihm erhaltenen Resultate folgendermafsen zusammen.

1. Das *Borneol*, dem der Schmelzpunkt 206° zukommt, verhält sich zwar im allgemeinen wie ein gesättigter sekundärer Alkohol, er besitzt aber die Fähigkeit, mit Brom und mit Halogenwasserstoffsäuren unbeständige Doppelverbindungen zu geben, wie:

$$C_{10}H_{18}O.Br_2;\ (C_{10}H_{18}O)_2BrH;\ (C_{10}H_{18}O)_2JH.$$

Chlorphosphor führt in indifferenten Lösungsmitteln befindliches Borneol glatt in das *Bornylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, über und letzteres liefert wiederum ganz glatt beim Erhitzen

mit Anilin festes *Camphen*, $C_{10}H_{16}$. Dasselbe Camphen entsteht unter dem Einfluſs von wasserentziehenden Mitteln direkt aus Borneol. Nur bei Anwendung von Kaliumdisulfat läſst sich aber das Camphen isolieren. Dieser Kohlenwasserstoff selbst zersetzt sich nämlich bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink etc. und auch beim Erhitzen für sich auf erhöhte Temperatur sehr leicht unter Bildung flüssiger (wahrscheinlich u. a. cymolhaltiger) Produkte. Der bisher „*Borneen*" genannte, aus Borneol mit Hilfe wasserentziehender Mittel dargestellte Körper ist somit kein eigentümlicher Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemenge von Zersetzungsprodukten des Camphens. Das *Camphen* liefert bei der Behandlung mit Brom unter denselben Bedingungen, unter denen *Limonen* und *Dipenten* krystallisierte Tetrabromide geben, ein Monobromsubstitutionsprodukt. *Bornylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, und *Pinenchlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, sind von einander sich wesentlich unterscheidende Körper.

2. Das russische und das schwedische Terpentinöl sind ganz gleich zusammengesetzt. Sie bestehen wesentlich aus einem Gemenge von *r. Pinen*, *Sylvestren* und *Dipenten* (dem wahrscheinlich auch Terpinen beigemengt ist). Den charakteristischsten Bestandteil beider Öle bildet das von ATTERBERG entdeckte *Sylvestren*, welches bei Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung ein bei 72° schmelzendes Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, liefert. Ob der beim Erhitzen des Sylvestrenchlorids mit Anilin entstehende Kohlenwasserstoff mit Sylvestren identisch ist, bedarf noch näherer Untersuchung, jedenfalls giebt er bei der Behandlung mit Salzsäure wieder das bei 72° schmelzende Chlorid. Beim Bromieren konnten aus dem Sylvestren nur flüssige Produkte erhalten werden.

3. Eine Verbindung $C_{20}H_{34}O$ (*Terpinol*) mit den von WIGGERS und LIST ihr zugeschriebenen Eigenschaften existiert nicht. Das *Terpinhydrat* ist eine gesättigte Verbindung; es schmilzt bei 116° bis 117°; beim Kochen mit Säuren oder wasserentziehenden Agentien entsteht daraus zunächst immer das zwischen 215 und 218° siedende *Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$. Durch weitergehende Wasserabspaltung bilden sich dann aus dem Terpineol Kohlenwasserstoffe und zwar drei durch ihre Eigenschaften sich wesentlich voneinander unterscheidende: das *Terpinen*, das *Terpinolen* und das *Dipenten*. Welcher dieser Kohlenwasserstoffe entsteht, hängt von den angewandten Bedingungen ab. Das *Terpineol* ist ein ungesättigter einatomiger Alkohol. Es verbindet sich mit Carbanil zu einem bei 110° schmelzenden Urethan und absorbiert Brom unter Entfärbung. Bei der Behandlung mit überschüssigem Brom kann man aus Terpineol Dipententetrabromid erhalten. *Terpinhydrat* und *Terpineol* geben bei der Behandlung mit Salzsäure das bei 50° schmelzende Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure das bei 77° schmelzende Jodid, $C_{10}H_{18}J_2$. Ein bei 48° schmelzendes Jodid dieser Formel entsteht aus dem Terpinhydrat nicht. Das *Terpinen* hat denselben Siedepunkt wie das Dipenten, aber es liefert beim Bromieren flüssige Produkte und ebenso bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung; während aus Dipenten unter denselben Bedingungen ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid und ein bei 50° schmelzendes Dichlorid entsteht. Terpinen bildet sich bei der Zersetzung von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und u. a. bei der Inversion von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. *Dipenten* entsteht ziemlich glatt bei der Einwirkung von Kaliumdisulfat auf Terpinhydrat oder Terpineol und beim Erhitzen des bei 50° schmelzenden Chlorids, $C_{10}H_{18}Cl_2$, für sich. *Terpinolen* siedet zwischen 185° und 190° und liefert beim Bromieren ein veränderliches, bei 112° bis 113° schmelzendes Tetrabromid. *Terpinen* und *Terpinolen* konnten bisher noch nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden.

Die von dem Vf. angebahnte Klassifikation der Terpene (**85**. 303) läſst sich auf Grund der vorstehenden Untersuchung folgendermaſsen ergänzen.

Neben 1. Pinen, 2. Camphen, 3. Limonen, 4. Dipenten hat man zu unterscheiden 5. Terpinolen, 6. Sylvestren (und vielleicht 7. Terpinen?). Nimmt man das noch nicht genügend scharf zu charakterisierende Terpinen als ein besonderes Terpen an, so kann man die eben aufgeführten Terpene in zwei Parallelreihen einordnen, deren entsprechende Glieder im Siedepunkt zusammenfallen, nämlich:

I.		II.		
Pinen	159—161°	Camphen	160—161°, fest	
Sylvestren	173—175°	Limonen	175°	geben krystallisierte Tetrabromide.
Terpinen	179—182°	Dipenten	180—182°	
[1]		Terpinolen	(185—190°)	

Mit einer Fortsetzung dieser Untersuchung ist Vf. beschäftigt. (LIEB. Ann. **230**. 225—72.)

---

[1] Dem Terpinolen entspricht vielleicht das im Bergamottöl enthaltene, um 185° siedende Terpen. Dasselbe gab beim Bromieren ein flüssiges Bromid, bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung aber sehr reichliche Mengen des bei 50° schmelzenden Dichlorids.

J. Herzig, *Über einige Derivate des Phloroglucins.* Tribromphloroglucin, $C_6H_3Br_3O_3 + 3H_2O$, und Triacetylphloroglucin, $C_6Br_3(C_2H_3O)_3O_3$. (Monh. f. Chem. **6.** 884—888. Nov. 1885.)

J. Herzig, *Über das Quercetin und seine Derivate.* (Monh. f. Chem. **6.** 863—883. Nov. 1885.)

A. Houdé, *Neue Methode zur Darstellung des Sparteïns und seiner Salze.* Blätter und Zweige von Spartium scoparium werden gröblich gepulvert und in einem Verdrängungsapparat mit 60 p. c. Alkohol extrahiert bis die ablaufende Flüssigkeit mit Jodjodkalium keinen Niederschlag mehr giebt. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden im Vakuum bei niedriger Temperatur destilliert und der Rückstand mit einer Lösung von Weinsäure aufgenommen. Man filtriert von neuem, um eine grünlichbraune, gallertartige Abscheidung, welche hauptsächlich aus Chlorophyll und Sparteïn besteht, zu trennen. Die saure Lösung wird durch Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und wiederholt mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volum Äther geschüttelt, welcher die Gesamtmenge des Alkaloids aufnimmt. Um das Produkt zu reinigen wird der Äther mit einer neuen Menge Weinsäurelösung geschüttelt, welche nach dem Neutralisieren das Sparteïn an den Äther abgiebt und so fort bis man eine farblose ätherische Lösung erhält. Durch Eindampfen der letzteren bei Abschlufs von Luft und Licht erhält man das Sparteïn in reinem Zustande. 1 kg Pflanze giebt auf diese Weise 3 g Sparteïn.

Das Sparteïn ist ein flüssiges farbloses Alkaloïd, dichter als Wasser und sauerstofffrei: $C_{15}H_{26}N_2$. Es siedet bei 287°, sein Geruch ist durchdringend und erinnert an den des Pyridins. Es besitzt einen sehr bitteren, brennenden Geschmack, bräunt sich an der Luft und verdickt sich.

In Alkohol, Äther und Chloroform ist es löslich, in Benzin und Petroleumäther unlöslich. Es reagiert alkalisch und giebt, wenn man damit ein Glasstäbchen befeuchtet und in die Nähe von Salzsäure bringt, dicke, weifse Nebel. Das Sparteïn ist ein tertiäres Diamin.

Das Sparteïn verbindet sich mit Säuren zu leicht krystallisierenden Salzen.

Reaktionen: Kali und Ammoniak bewirken in Lösungen von Sparteïnsulfat einen weifsen, im überschüssigen Reagenz unlöslichen Niederschlag. Dicarbonat erzeugt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen aber trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung einer weifsen Fällung. Koncentrierte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure geben keine Fällung. Mit Jodcadmium entsteht ein weifser Niederschlag. Natriumphosphomolybdat giebt ebenfalls einen weifsen, beim Erwärmen löslichen Niederschlag, Kupfersalze einen grünen, Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag. (Journ. Pharm. Chim. [6] **13.** 39—41. 1. Januar.)

O. Hesse, *Über Cupreïn und Homochinin.* In seiner letzten Arbeit (**85.** 103) hat der Vf. die Angabe von Paul und Cownley, dafs das Homochinin bei der Behandlung mit Natronlauge nur zum Theil in Chinin umgewandelt wird, im wesentlichen bestätigt. Ein Theil bleibt in der Lauge gelöst zurück. Diesen hatten Paul und Cownley für ein neues Alkaloïd, *Cupreïn*, erklärt. Der Verfasser hat im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen das Homochinin aus Chinin und Cupreïn dargestellt und über das Wesen jener Substanz sich dahin ausgesprochen, dafs dieselbe keineswegs ein besonderes Alkaloïd sei, wie Paul und Cownley meinen, sondern nur eine Verbindung von gleichen Molekülen Chinin und Cupreïn. Neuere Untersuchungen haben diese Angabe vollkommen bestätigt, wie der Vf. in dieser Untersuchung nachweist. (Lieb. Ann. **230.** 55—73.)

W. F. Löbisch und **P. Schoop,** *Untersuchungen über Strychnin. — 1. Abhandlung.* Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin: Nitrostrychnin $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2$, dessen Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Nitrat. Amidostrychnin $C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$, das Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Nitrat. — Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrostrychnin. Hierbei entsteht ein in rubinrothen, glänzenden Nadeln krystallisierender Körper, der aber unbeständig ist und sich beim Liegen an der Luft schnell mit einer citronengelben Kruste überzieht. Leitet man in seine wässerige Lösung Kohlensäure, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher das Kaliumsalz eines mit dem Nitrostrychnin in naher Beziehung stehenden Körpers ist: $C_{21}H_{21}(NO_2)_2N_2.O_2K_2$, *Xanthostrychnol* genannt. Dieses löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht aber in Wasser. In Säuren, auch in Essigsäure, ist das Xanthostrychnol leicht löslich, und bildet schön krystallisierende Salze, welche leicht löslich in Wasser sind. Besonders gut krystallisirt das Nitrat, welches eine dem Strychninnitrat ähnliche Krystallform besitzt. Das Sulfat bildet Drusen, während das Chlorhydrat in feinen, zu Büscheln vereinigten Haaren krystallisiert. Aber auch mit Basen vereinigt sich das Xanthostrychnol, und haben die Vff. bereits das Kalisalz desselben beschrieben. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit den meisten Metall-

salzen Niederschläge, so mit essigsaurem Kupfer, Bleizucker, Quecksilberchlorid, Silbernitrat. Diese Metallsalze sind im geringsten Überschufs von Säure löslich und ziemlich unbeständig. So bildet das Silbersalz einen rothbraunen Niederschlag, der in einigen Minuten olivengrün und dann schwarz wird. Die Basizitätsbestimmung dieser Salze fällt daher nur sehr ungenau aus. Im Ganzen überwiegen also die basischen Eigenschaften des Xanthostrychnols seine sauren. Es giebt ebenfalls mit den Alkaloidreagenzien Niederschläge, auch mit Chromsäure gelbes Chromat, mit Pikrinsäure unlösliches Pikrat.

Die Umwandlung des Nitrostrychnins in Xanthostrychnol ist nicht einzigstehend. So haben Brunner und Krämer (Ber. Chem. Ges. **17.** 583) beobachtet, dafs auch beim Nitrobenzol eine Atomwanderung stattfinden kann, derart, dafs Nitrosophenol und die Gruppe $= N - C_6H_3{}^{OH}_{OH}$ entsteht; für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in Xanthostrychnol spricht seine schwach sauere, phenolartige Natur, ebenso der Umstand, dafs dasselbe aufserordentlich leicht Äther bildet. Über die Art der Lagerung der Hydroxylgruppen wird die Reduktion des Körpers in saurer Lösung mit Stanniol Aufschlufs geben. Hatten sich die Sauerstoffatome symmetrisch, in jedes Strychnin-Molekül je zwei verteilt, dann wäre als Reduktionsprodukt ein einheitlicher Körper, wahrscheinlich Dioxyamidostrychnin, zu erwarten. Andernfalls müfsten zwei verschiedene Körper entstehen, wie auch der Versuch gezeigt hat. — Die stark salzsaure Lösung des Xanthostrychnols, mit Stanniol reduziert und entzinnt mit Schwefelwasserstoff, hinterliefs beim Eindampfen zur Trockne hygroskopisches Chlorhydrat zurück. Die wässerige Lösung desselben, mit Ammoniak versetzt, scheidet einen weifsgrauen, flockigen Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat hinterliefs neben Salmiak eine, in Wasser leicht lösliche Base. Durch Digeriren mit absolutem Alkohol kann dieselbe leicht vom Salmiak getrennt werden und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels in etwas gefärbten, tafelförmigen Krystallen.

Die Vf. sind mit der Untersuchung dieser beiden Spaltungsprodukte noch nicht zu Ende, sondern haben nur konstatiert, dafs bei der Reduktion des Xanthostrychnols auf ein Molekül desselben vier Atome Wasserstoff verbraucht werden.

Die Vff. beschrieben ferner das Monobromstrychnin und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Strychnin. Schliefslich teilen sie einige Versuche über die toxischen Wirkungen der Strychninsubstitutionsprodukte mit. (Monh. f. Chem. **6.** 844—862. Nov. 1885. Innsbruck.)

Max Hagen, *Über das Lupanin.* Dieser Körper, $C_{15}H_{25}N_2O$, findet sich als einziges Alkaloid in den Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius). Der Vf. hat verschiedene Salze, darunter das Chloroplatinat und das Chloraurat, sowie Verbindungen des Alkaloids mit Methyljodid: Methyllupaninammoniumjodid, $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3J$, Methyllupaninammoniumhydrat, $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3.OH$, dargestellt.

Die von Baumert und anderen in Lupinns luteus nachgewiesenen Alkaloide Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2$ und Lupinidin $C_8H_{15}N$ finden sich in Lupinus angustifolius nicht vor.

Das Lupanin ist eine einsäurige, tertiäre Aminbase. (Lieb. Ann. **230.** 367—384, Inaugural-Dissertation, Halle.)

Arthur Michael, *Über die Zersetzung von Cinchonin durch Natriumäthylat.* Bei der Digestion von (6 g) Cinchonin mit Natriumhydrat (5 g) und (60 ccm) absolutem Alkohol auf 130° wurde ein dickflüssiges, rötliches Öl mit basischen Eigenschaften gebildet, welches bei der Destillation unter vermindertem Druck bei 300—360° in niedriger siedende Verbindungen zerfällt. Letztere hat auch Gerhardt bei der Destillation von Cinchonin mit kaustischem Kalium erhalten (Ann. Chim. Phys. (III.) **7.** 251). Wenn man die Lösung obigen Öles in Salzsäure nach Entfärbung mit Thierkohle mit Platinchlorid fraktioniert fällt, so erhält man Doppelsalze, welche bei der Analyse übereinstimmende, auf die Formel $C_{20}H_{28}N_2.PtCl_6$ passende Zahlen lieferten. Demnach hätte die Base die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}N_2$; sie riecht schwach nach Chinolin, liefert mit Säuren amorphe Salze und mit Metallsalzen meistentheils amorphe Niederschläge.

Die Formel $C_{20}H_{26}N_2$ steht in einer sehr einfachen Beziehung zum Cinchonin, welche durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_{19}H_{22}N_2O + C_2H_5ONa = C_{18}H_{21}N_2(C_2H_5) + HCOONa.$$

Bei seinen theoretischen Betrachtungen über die beschriebene Verbindung kommt Vf. zu dem Ergebnisse, dafs die von Wischnegradsky aufgestellte Konstitution des Cinchonins (**79.** 614) ihm nicht wahrscheinlich erscheine. (Amer. Chem. Journ. **7.** 182—189. 6. Juli. Tufts College, Mass.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Horace F. Brown und **G. H. Morris**, *Über die nicht krystallisierbaren Produkte der Einwirkung von Diastase auf Stärke.* Die vorliegenden Mitteilungen sind eine Fortsetzung der vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung von Brown und Heron: „Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlung derselben (**80**, 85. **79**, 582, 724). Die neuen Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Wenn man Malzextrakt auf Stärkekleister bei irgend einer über 40° liegenden Temperatur einwirken läſst, so ist das spezifische Drehungsvermögen und das Kupferoxydreduktionsvermögen des Gesamtproduktes ein solches, daſs es nur durch die alleinige Gegenwart von Maltose und einem nicht reduzierenden Dextrin von $[\alpha]_{j3,86}$ 216° erklärt werden kann.

2. Wenn man die Produkte einer solchen Verwandlung mit Alkohol fraktioniert fällt, so sind auch die optischen und reduzierenden Eigenschaften der einzelnen Fraktionen vollkommen in Einklang mit der Annahme, daſs diese Produkte ausschlieſslich aus Maltose und Dextrin bestehen.

3. Damit ist ein Merkmal für die Reinheit irgend eines abgetrennten Anteiles der Verwandlungsprodukte aufgestellt. Die Vff. schreiben jede scheinbare Abweichung von dieser Regel bei den von anderen Autoren beschriebenen Körpern entweder vorhandenen Verunreinigungen oder Beobachtungsfehlern zu.

4. Die Einwirkung von Malzextrakt bei 50—60° auf das Produkt der Stärkeverwandlung führt schnell einem Zustand des Gleichgewichts entgegen, welcher der folgenden Gleichung entspricht: $\underset{\text{Stärke}}{10\,C_{12}H_{20}O_{10}} + 8\,H_2O = \underset{\text{Maltose}}{8\,C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{2\,C_{12}H_{20}O_{10}}$. Das Gesamtprodukt dieser Reaktion hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_{j3,86}$ 162,6°, das Reduktionsvermögen $K_{3,86}$* 49,3 und die prozentische Zusammensetzung 80,9 Maltose und 19,1 Dextrin.

5. Die Degradation aller höheren Verwandlungsprodukte herunter bis zu diesem Punkte erfolgt durch Hydrolyse der komplexeren polymeren Dextrine und des Maltodextrins.

6. Die Dextrine können in Wasser gelöst, eingedampft und wiederholt mit Alkohol gefällt werden, ohne daſs sie einer Hydrolyse unterliegen.

7. Dies wird durch die Thatsache bewiesen, daſs die Verwandlungsprodukte nach einer solchen Behandlung, wenn sie nunmehr mit Alkohol fraktioniert werden, Fraktionen mit einem mittleren Wert für $[\alpha]_j$ und K ergeben, welcher mit dem der ursprünglichen Lösung zusammenfällt.

8. Wenn Malzextrakt bei 50—60° auf die einzelnen, d. h. auf die in Alkohol löslichen und die unlöslichen Anteile einer Verzuckerung oder auf die successive mit Alkohol abgesonderten Fraktionen einer solchen einwirkt, so ist das Mittel seines gröſsten Degradationseffektes gleich demjenigen, welchen es *unter sonst gleichen Umständen* vor der Trennung, d. h. auf die Originalstärkeprodukte ausübt. Die Dextrine verhalten sich also gegen Malzextrakt nicht, wie O'Sullivan behauptet, anders, wenn sie gesondert sind, als wenn sie sich mit den übrigen Verwandlungsprodukten zusammen in Lösung befinden.

9. Man kann also, indem man ein Dextrin oder eine Mischung von Dextrinen bei 50—60° mit Malzextrakt behandelt, und die Menge der gebildeten Maltose bestimmt, die wirkliche oder mittlere Stellung des Dextrins in der polymeren Reihe auffinden, die *wirkliche* Stellung, wenn das Dextrin einheitlich, die *Durchschnitts-* oder *mittlere Stellung*, wenn es eine Mischung war.

10. Unter Anwendung dieses Prozesses ist es möglich, bei Bier oder einer ähnlichen Flüssigkeit, nachdem die Hauptgärung vorüber ist, durch Prüfung der zurückbleibenden Produkte, die Werte von $(\alpha)_j$ und K der Originalstärkeprodukte der Würze zu ermitteln.

11. Auch wenn die Umwandlung der Stärke durch Malzextrakt anscheinend nach bestimmten Gleichungen verlaufen ist, läſst sich das Dextrin (ausgenommen das nach obiger Gleichung unter 4. gebildete) durch Alkohol in Fraktionen zerlegen, welche sich durch verschiedenes Verhalten gegen Malzextrakt als verschieden erweisen.

12. Daraus folgt, daſs die Produkte einer Stärkeverwandlung nicht alle gleichzeitig angegriffen werden, daſs vielmehr einzelne Teile schneller als andere hydrolysiert werden und daſs eine scharfe Grenzlinie zwischen den Gleichungen nicht gezogen werden kann.

13. Durch Behandlung mit Cyanquecksilber und Alkali erhält man das Dextrin ganz frei von reduzierender Eigenschaft, und zwar ohne Degradation desselben: d. h. das gereinigte Dextrin giebt mit Malzextrakt bei 60° ebensoviel Maltose, als vor der Behandlung mit Cyanquecksilber.

---

* Betreffs der hier gebrauchten Zeichen vergl. Lieb. Ann. **199**. 179. K bedeutet das Reduktionsvermögen gegen Kupfer, Glucose = 100 gesetzt.

14. Die Dextrine sind durch Hefe nicht direkt vergärbar, sondern sie müfsten vorher hydrolysiert werden. Unter gewissen Bedingungen sind einige der Unterhefen, nämlich Saccharomyces ellipticus und Saccharomyces Pastorianus, welche mit anderen Spezies die sekundären Fermente der englischen obergärigen Biere ausmachen, fähig, das Dextrin für sich zu hydrolysieren und so den Anstofs zu einer scheinbar direkten Gärung dieses Körpers zu geben. Dafs jedoch auch hier in Wirklichkeit eine Hydrolyse vorangeht, beweist der Umstand, dafs die Dextrine während des Prozesses eine Degradation erleiden.

15. Wenn die Wirkung des Malzextraktes auf Stärkekleister begrenzt wird, findet man unter den Verwandlungsprodukten neben Maltose und Dextrin immer noch einen dritten Körper, der in Alkohol löslicher ist, als die Dextrine und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]j_{3,86}$ 193,1° und ein Reduktionsvermögen von $K_{3,86}$ 21,1 hat, entsprechend einer scheinbaren Zusammensetzung von 34,6 p. c. Maltose und 65,4 p. c. Dextrin. Er wird durch Einwirkung von Malzextrakt bei 50—60° ganz zu Maltose hydratisiert.

16. Dieser Körper ist ohne Zweifel derselbe, welchen HERZFELD, aber in unreinem Zustande, dargestellt und als *Maltodextrin* beschrieben hat (**80.** 23).

17. Dafs Maltodextrin keine Mischung von Maltose und Dextrin ist, wird durch folgende Thatsachen bewiesen: a. Maltose und Dextrin in einer *Mischung* lassen sich durch einmalige richtige Behandlung mit Alkohol trennen. Maltodextrin dagegen ist durch Alkohol nicht zerlegbar, es wird als einheitliche Substanz gelöst und gefällt. b. Aus einer Mischung von Maltose und Dextrin kann man mittels des Saccharomyces cerevisiae der Obergärung die Maltose vergären, während das Dextrin unberührt zurückbleibt. Maltodextrin ist, in gleicher Weise behandelt, unvergärbar. c) Wenn eine Mischung von Maltose und Dextrin der Einwirkung von Malzextrakt bei 50—60° unterworfen wird, so bleibt immer e i n Dextrin zurück. Maltodextrin wird bei der nämlichen Behandlung sofort ganz in Maltose übergeführt, indem sein Amylin konstituent kein Dextrin hinterläfst.

18. Während Maltodextrin durch Hefe (Saccharomyces cerevisiae der Obergärung) unvergärbar ist, wird es durch Malzextrakt oder durch die langsame Wirkung gewisser oben erwähnter Saccharomycesformen (welche die sekundäre Gärung begleiten) in vergärbare krystallisierende Maltose umgewandelt.

19. Vff. halten das Maltodextrin nicht wie HERZFELD für ein einfaches Hydratationsprodukt des Achroodextrins, sondern glauben, dafs es aus der Stärke und den polymeren Dextrinen durch Bindung eines Moleküls Wasser auf die dreiteilige Gruppe $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$ gebildet wird, welche nicht weniger als fünfmal in dem Stärkemolekül enthalten sein mufs, indem die Abtrennung dieser Gruppe von dem Dextrinrest in Form von Maltodextrin erfolgt: $\begin{cases} C_{12}H_{22}O_{11} \\ (C_{12}H_{20}O_{10})_2 \end{cases}$. Dieses giebt durch Bindung zweier weiterer Moleküle Wasser Anlafs zur Bildung der freien vergärbaren und krystallisierbaren Maltose.

20. Die Einheitlichkeit des Maltodextrins geht auch aus seinem Verhalten bei der Dialyse hervor. Das Maltodextrin diffundiert langsam, aber mit allen seinen Eigenschaften unverändert durch die Scheidewand, wogegen bei einer Mischung von Maltose und Dextrin die äufserst diffusible, krystallinische Maltose sich leicht von den Dextrinen, die alle höchst colloidal sind, trennen läfst. (LIEBIG's Ann. **231.** 72—136. 10. August 13. November 1885).

G. Bonnier und **L. Mangin.** *Über die Respiration der Pflanzen.* Die Respiration der Pflanzen variirt, wie die Vf. jüngst gezeigt haben, je nach ihrer Entwicklung und je nach der Jahreszeit. Diese Schwankungen in Verbindung mit denen, welche man bei demselben Individuum von einem Organ zum anderen beobachtet, könnten zu der Annahme führen, dafs zwischen dem absorbierten Sauerstoff und der ausgeatmeten Kohlensäure keine Relation besteht. Indessen haben die Vff. auch gezeigt, dafs in einem gegebenen Moment und für ein und dieselbe Pflanze das Verhältnis der ausgetauschten Gase dasselbe bleibt, so lange die äufseren Bedingungen (Druck, Beleuchtung) innerhalb so enger Grenzen schwanken. Diese Gesetze wurden durch Versuche an verschiedenen Pflanzen bestätigt: Pilze, keimende Körner, parasitische Gewächse, abgetrennte Blätter, Rhizome, Blüten, ganze lebende Pflanzen.

Bezüglich des direkten Einflusses der Temperatur stehen die von den Vff. gewonnenen Resultate im Widerspruch mit der vor einigen Jahren von DEHÉRAIN und MOISSAN gezogenen Schlufsfolgerung, dafs durch Temperaturerhöhung das Verhältnis der ausgetauschten Gase zunimmt. Folgendes sind die Angaben dieser Autoren für Pinus maritima:

Temperaturen	Werte von $\frac{CO_2}{O}$.			
0°	0,50	0,68		
7°	1,10			
12°	1,38			
13°	0,77	1,90	0,90	1,65
14°	2,13	0,77	0,80	1,69
15°	0,51	0,85.		

Diese Zahlen, welche die erwähnte Schlufsfolgerung von Dehérain und Moissan sehr wenig bestätigen, sind, wie man sieht, untereinander sehr verschieden. Für dieselbe Spezies (Pinus maritima) haben die Vff. unter Anwendung derselben Blattzweige in einer gegebenen Zeitperiode immer einen nahezu konstanten Wert erhalten, wie auch die Temperatur zwischen 0° und 36° schwanken mochte.

Ganz neuerlich sind Dehérain und Maquenne auf diese Frage zurückgekommen und haben für vier verschiedene Pflanzen neue Resultate veröffentlicht. Für Taxus erhielten sie bei 0° und 35° das gleiche Verhältnis, für Pinus sylvestris bei denselben Temperaturen nahezu das gleiche (0,92—1,05) und für zwei andere Spezies desgleichen. Bei allen Versuchen waren die Abweichungen zwischen den bei den extremen Temperaturen gefundenen Resultaten von derselben Ordnung, wie die für dieselbe Temperatur gefundenen. Wenn man die für Pinus maritima und Pinus sylvestris einerseits von Dehérain und Moissan und andererseits von Dehérain und Maquenne gefundenen Zahlen miteinander vergleicht, so findet man, dafs die Abweichung der von den ersteren gefundenen Werte bis 1,63 steigt, für die von letzteren gefundene aber 0,13 nicht übersteigt. Dieser Unterschied rührt von einer Verbesserung der Methode durch Dehérain und Moissan her und beweist die Ungenauigkeit der früher veröffentlichten Zahlen. Aus der Arbeit von Dehérain und Maquenne ergiebt sich demnach kein Widerspruch mit den Angaben der Vff., sondern im Gegenteil wird das von diesen aufgestellte Gesetz dadurch bestätigt.

Bezüglich der Konstanz des Verhältnisses $\frac{CO_2}{O}$ mit dem Druck geben dieselben Autoren an, dafs der Wert des Verhältnisses durch die Gegenwart eines grofsen Überschusses von Kohlensäure oder Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre nicht beeinträchtigt wird. Dehérain und Maquenne bestätigen also vollständig das zweite, von den Vffn. aufgestellte Gesetz, nämlich die Konstanz des Verhältnisses, welches auch der Druck der Kohlensäure oder des Sauerstoffes sei. (C. r. **101.** 1173—75. [7.*] Dez. 1885.)

P. P. Dehérain, *Über die Bereicherung des Wiesenbodens an Stickstoff.* (C. r. **101.** 1273—76. [14.*] Dez. 1885.)

Adolf Ott, *Über einige die Phosphate des Harnes betreffende Verhältnisse.* 1. *Das Verhältnis des sauren zum neutralen Phosphat.* Um dieses zu bestimmen, wurde nach der Methode von Huppert der Harn mit Natronlauge von bekanntem Gehalte bis zur neutralen Reaktion zurücktitriert. Man erhält so diejenige Menge Natron, welche erforderlich war, das vorhandene saure und neutrale Phosphat in basisches überzuführen, und ist aufserdem die Menge der gesamten Phosphorsäure bekannt, so läfst sich aus den gegebenen Zahlen nicht blofs die Menge der im sauren Phosphat, sondern auch die Menge der im neutralen Phosphat enthaltenen Phosphorsäure berechnen. In den Versuchen, deren Resultate der Vf. mitteilt, wurde mit Viertelnormalnatron und mit Viertelnormalsalzsäure titriert. Zur Berechnung der beiden Phosphate bediente sich der Vf. folgender, von Huppert angegebenen Formel:

$$S = 17{,}75\ n - g,$$

wo S die Menge der im sauren Phosphat enthaltenen P_2O_5 in mg, n die Anzahl ccm der zum Neutralisieren verbrauchten Viertelnormallauge und g die Menge der gesamten P_2O_5 in mg bedeutet. Auf diese Weise wurde Nachmittagsharn (von 2—10 Uhr Nachmittags, Nachtharn (von 10 Uhr Abends bis 8 Uhr früh), und Vormittagsharn (von 8 Uhr früh bis 2 Uhr Nachmittags) untersucht. Die Mahlzeiten wurden zu Beginn jedes Abschnittes eingenommen und bestanden Mittags und Abends aus Fleisch mit Zuspeise (Amylaceen), Morgens aus Kaffee und Brot. Aus elf Versuchsdaten berechnen sich folgende Mittelzahlen:

	s	n	g	$\frac{n}{s}$
Nachmittag . . .	0,5917	0,5384	1,3101	0,91
Nacht	0,6899	0,3876	1,0775	0,56
Vormittag . . .	0,3178	0,1844	0,5021	0,58
24 Stunden . . .	1,5994	1,1104	2,7097	0,69

Unter s ist die im sauren Phosphat enthaltene P_2O_5, unter n die im neutralen Phosphat enthaltene, und unter g die gesamte Phosphorsäure zu verstehen. In der Tagesmenge sind demnach 0,6 der gesamten Phosphorsäure im sauren und 0,4 im neutralen Phosphat enthalten; im Nachmittagsharn ist der Gehalt an neutralem Phosphat, dem sauren gegenüber, gröfser als in der Tagesmenge, und im Nacht- und Vormittagsharn geringer. Dieses Ergebnis steht vollkommen in Einklang mit den Erfahrungen, welche man über die Abhängigkeit der Acidität des Harnes von der Nahrungsaufnahme gemacht hat, und ist nur als ein anderer Ausdruck dieser Erfahrungen zu betrachten.

2. *Die Löslichkeit des Calciumphosphats im Harn.* In diesem Abschnitte bespricht der Vf. die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumphosphats im Harn und die im Harn noch vorhandenen gelösten Salzbestandteile. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 1—10. Prag, medizinisch-chemisches Laboratorium.)

Wilhelm Fischel, *Über das Vorkommen von Pepton in bebrüteten Hühnereiern.* Bis zum 15. Tage der Bebrütung konnte Pepton nicht nachgewiesen werden, wohl aber am 16. und 19. Tage, doch sind im Dotter vom 16. Tage auch zweimal negative Befunde erhoben worden, ebenso in Eiern vom 17. Tage, so dafs eine Konstanz der Befunde nicht besteht. (Ztschr. Physiol. Chem. **10.** 10—13. Prag, Medizinisch-chemisches Laboratorium.)

H. Wilsing, *Der Nährwert der Cellulose.* Die vollständige Kenntnis der Wirkung, welche die einzelnen Stoffe der Futtermittel, das Eiweifs, das Fett, die Stärke, die Cellulose etc. im tierischen Körper ausüben, d. h. deren Nährwert, ist noch nicht nach allen Richtungen hin genau erforscht. Im Jahre 1883 hat Tappeiner über den Nährwert der Cellulose (**84.** 180) Versuche angestellt, welche als Hauptresultat ergeben hatten, dafs dieser Stoff im Verdauungsapparate der Wiederkäuer einem Gärungsprozesse unterworfen ist, deren hauptsächlichste Produkte, Grubengas und Kohlensäure, keinen Nährwert besitzen, dafs also auch die Cellulose nicht, wie man es bisher annahm, als wirklicher Nährstoff zu betrachten sei, welcher in den Körper der Tiere übergeht und die Funktionen desselben in Thätigkeit erhält.

Vf. hat diese Versuche von neuem aufgenommen, indem er einen Ziegenbock von 69 kg Gewicht täglich mit 1,5 kg Wiesenheu fütterte. Um die Menge der bei der Vergärung der Cellulose sich bildenden flüchtigen Säuren zu ermitteln, und daraus einen Rückschluss auf die Art und Weise zu ziehen, in welcher sich der genannte Bestandteil im Verdauungsapparate der Wiederkäuer verhält, wurde das täglich ausgeschiedene Quantum der festen und flüssigen Exkremente genau ermittelt, und darin wieder die Menge der flüchtigen Fettsäuren bestimmt. Man erhielt auf diese Weise für die verschiedenen Beobachtungstage folgende Resultate:

	Flüchtige Säuren, in den Gesamtexkrementen ausgeschieden
4. August	4,003 g
5. „	3,977 „
2. Oktober	2,735 „
13. „	4,737 „
17. November	3,072 „

Es sind demnach im Laufe von 24 Stunden im Mittel 4 g flüchtige Fettsäuren von dem Tiere ausgeschieden und zwar, zur Hälfte im Harne und zur Hälfte im Kote. Da nun das verfütterte Wiesenheu 25,9 p. c. Rohfaser enthielt, hiervon aber 60 p. c. verdaut werden oder, was dasselbe ist, die Rohfaser zu 60 p. c. aus Cellulose besteht, so sind in den in 24 Stunden von dem Ziegenbocke verzehrten 1,5 kg Heu 233 g Cellulose enthalten gewesen, resp. von dem Tiere verdaut. Da dieses Quantum, wenn dasselbe vollständig vergoren, also nicht verdaut wäre, 157 g flüchtige Fettsäuren geliefert haben müfste, so geht aus dem Umstande, dafs thatsächlich sich nur 4 g derselben in den Ausscheidungen des Versuchstieres gefunden haben, deutlish hervor, dafs diese flüchtigen Fettsäuren entweder auch verdaut und dann als Nährstoffe aufzufassen sind, oder dafs nur, entgegen den Ansichten Tappeiners, ein kleiner Teil der Cellulose der Vergärung anheimfällt.

Auch Henneberg und Stohmann, welche bekanntlich durch ihre in den Jahren 1857—1862 ausgeführten grundlegenden Untersuchungen dargethan haben, dafs ein grofser Teil der Rohfaser vom Rinde verdaut wird, wenden sich gegen die Tappeinerschen Versuche und deren Schlufsfolgerungen. Die Genannten weisen verschiedene Fehler in der Rechnung des letzterwähnten Autors nach, indem z. B. bei einem Versuche desselben sich aus 100 g Cellulose 164,2 g Gärungsprodukte mit 72,21 g Kohlenstoff gebildet haben. Da die Cellulose jedoch nur 44,44 p. c. Kohlenstoff besitzt, so ist es klar, dafs die sich aus 100 g bildenden Körper nicht 72,21 g Kohlenstoff enthalten können. Auch die von

TAPPEINER angeführte Thatsache, daſs frühere Versuche von HENNEBERG über die Ausscheidung des Sumpfgases bei Pflanzenfressern ähnliche Ergebnisse geliefert hätten, wie die von ihm bei der Cellulosegärung erhaltenen, indem beide Male das Verhältnis zwischen der Menge des gebildeten Sumpfgases und der verdauten Cellulose das gleiche, nämlich wie 4,7 : 100, war, kann in keiner Weise als Beleg für die TAPPEINERsche Theorie angesehen werden, da die HENNEBERG'schen Versuche, den Hilfsmitteln der damaligen Zeit entsprechend, mit sehr erheblichen Beobachtungsfehlern behaftet waren, welche sich bei der Berechnuug von Sumpfgas auf Cellulose um das 21fache vergröſsern. Derartige Zahlen zur Grundlage einer neuen Theorie zu machen, erscheint unzulässig.

Auch aus dem Wärmewerte der Cellulose einerseits und demjenigen der Gärungsprodukte andererseits, das heiſst derjenigen Anzahl von sogen. Calorien (1 cal bedeutet diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 g Wasser um 1° C. zu erwärmen), welche bei beiden Prozessen gebildet werden, läſst sich berechnen, wie weit die Cellulose im Körper als Nährstoff ausgenutzt wird. Es beträgt nämlich der Wärmewert:

von 100 g Cellulose	. . . .	414 600 cal.
Aus derselben bilden sich:		
33,5 g Kohlensäure mit	. . . .	0 „
4,7 „ Sumpfgas „	. . . .	62 717 „
36,6 „ Essigsäure „	. . . .	117 768 „
33,6 „ Buttersäure „	. . . .	189 739 „
Gärungswärme „	. . . .	44 376 „
		414 600 cal.

Vorausgesetzt also, daſs der Gärungsprozeſs genau in derjenigen Weise verläuft, wie TAPPEINER denselben angenommen hat, und wie solcher durch das eben mitgeteilte Schema ausgedrückt ist, daſs ferner das Sumpfgas gar keinen Wert für den tierischen Organismus besitzt, so kommt der Cellulose allerdings nicht der Nährwert zu, welchen man ihr bisher beilegte; jedenfalls ist derselbe aber nur um den Wärmewert des Sumpfgases, nämlich um 15 p. c. geringer, so daſs selbst unter diesen Verhältnissen 266 Tle. Cellulose 100 Tln. Fett hinsichtlich der Wärmeproduktion gleichwertig sind.

Es wird demnach zunächst bei den früheren Berechnungen im betreff der Nährwirkung der Rohfaser und der stickstofffreien Stoffe zu verbleiben haben, man wird den verdaulichen Teil der Rohfaser also thatsächlich als Material, sowohl zur Wärme- wie zur Fettbildung in Berechnung ziehen können und müssen. Ganz abgesehen von der wissenschaftlichen Seite der Frage ist diese letzte Schluſsfolgerung auch praktisch insofern von groſser Bedeutung, als für den Fall, daſs sich die TAPPEINERschen Versuche als richtig erwieſsen hätten, die Berechnung der Futterration noch komplizierter und schwieriger geworden wäre, als das schon der Fall ist. Wo heute so vielfach in der Praxis noch nicht nach den Grundsätzen einer zweckmäſsigen Futterzusammensetzung verfahren wird und damit erhebliche Werte vergeudet werden, da ist jeder Punkt, welcher die Berechnung in dieser Richtung erschwert, ein Übelstand, wenn dieser Ausdruck erlaubt ist. Es wird dadurch die Einführung und Anwendung der wissenschaftlichen Gesetze in den landwirtschaftlichen Betrieb verlangsamt oder ganz verhindert, und das ist, besonders unter den gegenwärtigen Verhältnissen der Landwirtschaft, ein besonders schwerwiegender Nachteil. (Ztschr. f. Biol. 1885; Landwirtsch. Post 1886. 17.)

C. A. Ewald und **J. Boas**, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Verdauung.* Die Vff. beobachteten eine 20jährige Hysterica, welche feste Speisen bei sich behält, aber schon nach kleinen Gaben Flüssigkeit (50—100 ccm) sofort erbricht und einen mehr oder weniger groſsen Teil des Mageninhalts von sich giebt. Im Übrigen geht die Verdauung und Resorption so gut vor sich, daſs sie innerhalb 3 Monaten sogar um 2,5 kg an Körpergewicht zugenommen hat. Bei dieser Person war es also ermöglicht, in jedem beliebigen Stadium der Verdauung, insbesondere auch in den ersten Anfängen derselben zu einer Zeit, wo man mittels der Sonde den nicht verdünnten Mageninhalt nur schwer oder gar nicht herauszubefördern vermag, die Untersuchung auf den Säuregehalt desselben vorzunehmen. Der nüchtern, nach Wasseraufnahme erbrochene Mageninhalt war konstant frei von Nahrungsresten, reagierte in der Regel neutral, selten schwach sauer, enthielt weder freie Salz-, noch Milchsäure, noch Peptone.

Aus den sorgfältigen Untersuchungen der Vff. über den Wert der zur Prüfung auf freie Säure und auf die Natur der letzteren empfohlenen Reagentien sei hier nur folgendes hervorgehoben: Zur Prüfung auf freie Säure überhaupt ist Tropäolin 00 (von SCHUCHARDT) am empfindlichsten; die basischen, neutralen und sauren Salze der anorganischen und organischen Säuren hellen die Tropäolinlösung auf, während freie Säure ihre Farbe in rubinrot verwandelt. Dagegen gestattet keine der vorgeschlagenen vielen Säurereagentien

für sich allein eine sichere Differenzierung der Natur der vorhandenen Säure, weil jede durch die im Mageninhalt vorkommenden Albuminate, Salze und andere Säuren mehr oder weniger in ihrer Sicherheit beeinträchtigt wird. Als bestes Reagens auf Milchsäure und deren Salze erwies sich das Eisenchloridcarbol. Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Säuren ist dem Methylviolett der Vorzug zu geben, weil selbst ein Milchsäurezusatz, welcher den Gehalt an Säure übertrifft, die durch die Salzsäure hervorgerufene Bläuung nicht aufhebt. Die für freie Salzsäure so scharfe Rhodaneisenreaktion wird schon durch einen geringen Zusatz von Milchsäure beeinträchtigt. Der von Uffelmann empfohlene Heidelbeerfarbstoff ist zwar ein sehr scharfes Säurereagens, reagiert, nach Vff., aber ebenso wie auf Salzsäure auf Milchsäure von vier pro Mille und eignet sich dann nicht mehr zur Differentialdiagnostik. Wegen vieler bei diesen Reaktionen zu beobachtenden Details sei auf das Original verwiesen.

Aus den Untersuchungen des auf Wasseraufnahme erbrochenen Magensaftes des Versuchsindividuums ergab sich, dafs bei gemischter Kost, bei Fleischnahrung und bei Zufuhr von Kohlehydraten in den ersten 10—100 Minuten stets Milchsäure im Filtrat des Mageninhaltes nachweisbar ist; dagegen fehlt nach Aufnahme von reinem gekochten Eiweifs die Milchsäure. Es folgt dann ein Stadium, in welchem man sowohl Milchsäure, wie Salzsäure findet (letztere tritt frühestens nach 30, meist nach 60 Minuten auf) und diesem schliefst sich eine letzte Periode an, in welcher nur Salzsäure nachweisbar ist. Die Milchsäure ist entweder das Produkt der aufserordentlich schnell erfolgenden Fermentation der Kohlehydrate oder sie ist aus dem Fleisch ausgelaugt; im ersteren Falle handelt es sich um Gährungsmilchsäure (Äthylidenmilchsäure), im anderen um Fleisch- (Äthylen-) milchsäure (Paramilchsäure). Die weitere Bildung der Gährungsmilchsäure wird durch das Auftreten der Salzsäure verhindert. Als Produkt der Sekretion der Magendrüsen ist sonach nur die Salzsäure zu betrachten. Andererseits ist die Milchsäure schon normaler Weise in den Anfangsstadien der Verdauung vorhanden. Die Fleischmilchsäure ist die Ursache der trotz stark saurer Reaktion des Mageninhaltes zuweilen fehlenden Tropäolinreaktion, indem Lösungen dieses Farbstoffes auf Zusatz von Paramilchsäure hellgelb werden, während sie durch Gärungsmilchsäure, wie durch andere freie Säuren Burgunderfarbe annehmen. Da von Milchsäure etwa die sechsfache Menge zur Erzielung des gleichen Verdauungseffektes erforderlich ist, als von Salzsäure, so war es von um so gröfserem Interesse, zuzusehen, wann frühestens Pepton im Mageninhalte auftrete. In dieser Hinsicht haben die Untersuchungen gelehrt, dafs der Prozefs der Peptonisierung fast unmittelbar nach der Nahrungsaufnahme beginnt und bei gemischter Kost, wie es scheint, durch die produzierte Milchsäure eingeleitet wird, ferner dafs die Kurven der Pepton- und der Salzsäurebildung vollkommen zusammenfallen und beide zugleich ihren Gipfelpunkt erreichen, dafs endlich die Pepton- und Salzsäurebildung ihr Maximum etwa in der Mitte der Magenverdauung, geraume Zeit vor dem Verschwinden des Mageninhaltes erreicht. Nach Genufs von Weifsbrod enthält das nach einer Stunde Erbrochene stets Salzsäure, nie Milchsäure und löste Eiweifsscheibchen von 1 mm Dicke und 5 mm Breite in 60—100 Minuten auf. Nach Zusatz von Speck zum Weifsbrod gab das nach einer Stunde Erbrochene stets Milchsäure- und entweder gar keine oder schwache Salzsäurereaktion, enthielt Fettsäuren und verdaute zugesetzte Eiweifsscheibchen um so langsamer, je gröfser der Speckzusatz gewesen war. Die konstanteste Erscheinung nach Zusatz von Fett zur Nahrung war also eine Verlangsamung der Verdauung. (Virchow's Archiv **101.** 325. Med. C.-Bl. **23.** 821—823. 14. Nov. 1885.)

Em. Bourquelot, *Über die Verdauung der Fette.* Historische Zusammensetzung alter und neuer Untersuchungen, besonders über den Einflufs der Galle, bis zu Landwehr (**85.** 756). (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 530—538. 15. Dez. 1885.)

R. v. Jaksch, *Urethan ein neues Hypnotikum.* Urethan, der Aethyläther der Carbaminsäure ($NH_2CO_2C_2H_5$), dessen hypnotisirende Wirkung zuerst von Schmiedeberg an Tieren festgestellt und von Jolly an Menschen versucht wurde, wurde vom Vf. in zwanzig Fällen mit 110 Einzelversuchen geprüft. Aus den Beobachtungen geht hervor, dafs das Urethan in Dosen von 1,0 (0,25—05 wirkten unsicher) ein sicher wirkendes Hypnotikum ist, welches ruhigen Schlaf hervorruft, von den Kranken gut vertragen wird, absolut ohne jede üble Nebenwirkung ist und aus diesem Grunde auch für die Kinderpraxis geeignet erscheint. Es scheint vorwiegend auf das Gehirn zu wirken, die Erregbarkeit der peripheren sensiblen Nerven dagegen nicht zu beeinflussen, weshalb es sich auch gegen den Husten der Phthisiker, gegen Neuralgien etc. unwirksam erwies. Das Mittel stellt in Wasser leicht lösliche, geruchlose Krystalle dar, die einen nicht unangenehmen, an Salpeter erinnernden Geschmack besitzen und ohne Korrigens gegeben werden können. (Wiener med. Blätter. 1885. Nr. 33 u. 34; Med. C.-Bl. **23.** 877. 5. Dez. 1885).

Wilhelm Fischel, *Zur Kenntnis des in Uterusfibromen vorkommenden Peptons.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 14—15. Prag. medizinisch-chemisches Laboratorium.)

Alex. Müller, *Über Harnkonservierung.* In weiterem Ausbau seiner 1857 begonnenen Versuche über Harngärung und -Konservierung, worüber wiederholt in Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie berichtet worden ist, hat Vf. in den letzten zwei Jahren neue Versuche angestellt und folgendes beobachtet.

In erster Linie ist die Reaktion des Konservierungsmittels entscheidend, ob sauer oder basisch. Aufser den Säuren giebt es aber auch zahlreiche, mehr oder weniger neutral reagierende Stoffe, welche in spezifischer Weise der Harngärung entgegenwirken. Bei den Salzen kann die Harngärung teils von der Säure, teils von der Basis beeinflufst werden; in wie weit das entstehende Ammoniak fixiert wird, hängt von der Verdrängbarkeit der betreffenden Base ab. Im einzelnen wirkt Phosphorsäure sehr viel schwächer konservierend, als Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure; letzteren sind an die Seite zu stellen Oxalsäure und Essigsäure, doch werden sie allmählich von Schimmelpilzen aufgezehrt und deshalb wirkungslos. Gifhorner Torfmull ist trotz seiner Azidität nur ein schwaches Konservierungsmittel.

Schweflige Säure wirkt aufserordentlich kräftig, doch nicht als Säure, sondern als spezifisches Antiseptikum; leider ist ihre Wirkung nur in verschlossenen Gefäfsen nachhaltig und bei Benutzung des Harns als Dünger für die Vegetation gefährlich. Ob Dichromat mehr als saurer Stoff oder als Spezifikum wirkt, bleibt unentschieden; mit der Reduktion zu Chromoxyd verschwindet die Konservierungskraft. Permanganat in geringerer Dosis befördert die Gärung, jedenfalls wegen der Basizität des freiwerdenden Alkalis. Durch chlorsaures Kali wird die Gärung etwas, durch Chlorkalk sehr auffallend verzögert, trotz der durch letzteren bedingten Alkaleszenz und ohne merkbare Stickstoffentbindung. Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind sehr kräftige Antizymica, wenn sie nur nicht so flüchtig wären. Äthyläther wirkt sehr viel schwächer, schwächer sogar als Alkohol, dessen Bestand allmählich durch Schimmelvegetation vernichtet wird. Borax und Borsäure zusammen haben weniger geleistet, als vermutet. Salpetersaures Blei hat bei weitem nicht die Kraft, wie Kupfersalz. Chlorbarium ist mindestens indifferent, wo es nicht gar die Gärung begünstigt. Für die Nachhaltigkeit organischer Antizymica ist es entscheidend, ob dieselben durch Schimmel aufgezehrt werden, oder nicht, und stehen sie in dieser Beziehung den mineralischen nach. Schimmel für sich vermag den Harnstoff nicht in kohlensaures Ammoniak umzusetzen.

Nebenbei wurde beobachtet, dafs die Aushauchung des Gärungsammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam verläuft, und dafs demnach der geringe Ammoniakgehalt lange magazinierter Fäkalien (im Grubensystem) mehr durch Verwässerung, Auslaugung und Diffusion bedingt ist, wohingegen bei entsprechender Verdünnung und Lüftung (in Spüljauche) das vorhandene Ammoniak sehr schnell durch Nitrifikation zum Verschwinden gebracht wird. (L. V. St. **32.** 271—83; Arch. Pharm. [3.] **23.** 974—75. Dez. 1885.)

Alex. Müller, *Zur Desinfektion von Schlächtereiblut.* Konservierung mittels Carbolsäure ist hier nicht rätlich, so wenig wie im Molkereibetriebe und in Anstalten für Bereitung von Nahrungsmitteln überhaupt, wegen des intensiven Geruches. Dagegen hindert schweflige Säure im Verhältnis von 1:500 oder entsprechende Mengen Disulfit und starke Mineralsäure die Fäulnis auf Jahre hinaus, natürlich nur unter Luftabschlufs. Am einfachsten erscheint es, die Blutabfälle behufs Düngergewinnung mit gepulvertem Ätzkalk und Torfmull zu kompostieren, wodurch mit geringen Kosten ein geruchloses, schnell trocknendes Gemisch erhalten wird. (L. V. St. **32.** 301—305; Arch. Pharm. [3.] **23.** 975—76. Dez. 1885.)

Alex. Müller, *Zur Selbstreinigung von Schmutzwässern.* Nachdem dem Vf. im Winter 1869 zu 1870 die Geneigtheit der geklärten Spüljauche zur Selbstreinigung und Nitrifikation bekannt geworden war, hat er sehr zahlreiche weitere Versuche mit 100fach verdünntem Harn als dem wesentlichen Bestandteil geklärter Spüljauche angestellt und ausnahmslos zu bewundern Gelegenheit gehabt, wie schnell und für die Sinne unmerkbar die organische Substanz des menschlichen Harns, und namentlich die Stickstoffverbindungen bei Luftzutritt verbrennen, jedoch immer nur in starker Verdünnung. Diese leichte Oxydationsfähigkeit der Harnsubstanz konnte den darin enthaltenen organischen Verbindungen eigentümlich sein, oder auch durch die anorganischen Salze des Harns, resp. des Verdünnungswassers, oder durch beiderlei Faktoren bedingt sein. Dem gegenüber wurde unter anderem beobachtet, dafs Zucker und dessen Derivate: Alkohol und Essigsäure den Selbstreinigungsprozefs und die Nitrifikation sehr stark beeinflussen, und zwar im ungünstigen Sinne.

Zur Aufhellung dieser Erscheinungen wurde im Sommer 1883 eine Versuchsreihe in der Weise angeordnet, dafs halbpromillige Lösungen von Rohrzucker (I), Milchzucker (II) und lufttrockner Reifsstärke (in verkleistertem Zustande) (III) in destilliertem Wasser

nach Infizierung mit einer Nitrifikationsflüssigkeit je für sich, teils ohne weitere Zusätze (d), teils mit je 100 Milliontel Ammoniak (als kohlensaures Ammon) (a), teils mit $^1/_2$ pro Mille Holzasche (c), teils mit Ammoniak und Holzasche (b) in etwa $^3/_4$ gefüllten Weinflaschen der Einwirkung der Luft bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen ausgesetzt wurden. Zu den genannten 3 $\times$ 4 = 12 Lösungen wurden gleichzeitig zwei Lösungen mit 360 Millionteln Essigsäurehydrat (IV) entsprechend den a- und b-Lösungen zugesellt. Nach Verlauf von zwei Jahren, während welcher die vierzehn Lösungen wiederholt auf Schimmelbildung und etwaige Nitrifikation besichtigt und geprüft worden waren, wurden sie in verschiedenen Beziehungen genauer untersucht.

In allen vierzehn Lösungen tritt Schimmelvegetation auf, am wenigsten in den reinen d-Lösungen, am meisten in den ammoniakhaltigen. Essigsäure ist weniger für Schimmelung geeignet, als die anderen organischen Substanzen. Die Nitrifikation tritt in den Essigsäurelösungen nicht nur am schnellsten ein, sondern verläuft auch mit dem geringsten Stickstoffverlust. Eine relativ recht erhebliche Nitrifikation kann Platz greifen, auch wo die Neutralisierung der gebildeten Salpetersäure durch Ammoniak geleistet werden mufs. Das Ammoniak ist nach zwei Jahren aus den aschenhaltigen b-Lösungen vollständig verschwunden, aus den aschenfreien a-Lösungen nur etwa die Hälfte bis vier Fünftel des Anfangsgehaltes teils durch Nitrifikation, teils durch die Schimmelvegetation, teils durch Aushauchung elementarer Stickstoffe, teils wohl auch als verdunstetes Ammoniak.

Für das Verhalten der organischen Substanz während der Versuchsdauer ergiebt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit:

1. dafs reiner Rohrzucker in reinem Wasser sehr widerstandsfähig gegen celluläre Angriffe und molekuläre Umsetzungen sich erweist (I d); dafs dies weniger der Fall ist bei Milchzucker (II d) und noch weniger bei Reisstärkekleister (III d);

2. dafs die Holzasche die cellulären und molekulären Angriffe auf Rohrzucker (I c) sehr begünstigt, weniger auf Milchzucker (II c), dafs sie aber auf Reisstärke (III c) schützend wirkt, dafs also die genannten drei Stoffe gegen Holzasche fast umgekehrt sich verhalten, wie gegen reines Wasser;

3. dafs durch kohlensaures Ammoniak, in den a-Lösungen, in allen vier Fällen die organische Substanz mehr oder weniger vollständig zum Verschwinden gebracht wird, beim Milchzucker (II a) mit bedeutender, bei der Stärke (III a) mit mäfsiger, bei Rohrzucker (I a) und Essigsäure (IV a) ohne jegliche Nitrifizierung, mit erheblichen Stickstoffverlust aufser bei dem Milchzucker (II a);

4. dafs der vereinte Zusatz von Ammoniak und Holzasche noch etwas kräftiger auf die organischen Substanzen einwirkt, in den b-Lösungen, als kohlensaures Ammoniak allein, und dafs er in vier Fällen bei völligem Verschwinden des Ammoniaks eine lebhafte Nitrifikation zur Folge hat, welche bei Essigsäure (IV b) sämtlichen Stickstoff umfafst, bei Rohrzucker (I b) und Stärke (III b) zwei Drittel und bei Milchzucker (II b) die Hälfte desselben, d. i. die gleiche Menge, wie mit kohlensaurem Ammoniak allein und noch dazu ohne erheblichen Stickstoffverlust in diesem Falle;

5. dafs trotz dem Verschwinden der organischen Substanz bei Essigsäure (IV b) und bei Milchzucker (II b) unter der Einwirkung der Holzasche sämtlicher Stickstoff erhalten bleibt, wogegen mit und ohne Holzasche die Stickstoffverluste in den übrigen Lösungen bedeutend sind in zunehmendem Mafse von III b und I b zu IV a, I a und III a.

Die hier benutzten Kohlenhydrate und deren Derivate (Essigsäure) haben vergleichsweise zu der organischen Substanz gesunden Harns die Nitrifikation merkbar gehemmt. Die auf ihre Kosten entstandene Schimmelvegetation ist als solche nicht der Nitrifikation hinderlich; man könnte eher behaupten, dafs sie das Feld für spätere Nitrifikation frei macht. Wenn es richtig ist, so empfiehlt sich zur Zerstörung der Kohlenhydrate mehr eine energische Gärung mit reichlichem Ferment bei höherer Temperatur, als die langsame Schimmelkultur. Die Vernichtung der Kohlenhydrate wird befördert durch alkalische Zusätze (Holzasche, welche überwiegend aus kohlensaurem Kalk besteht), sowie durch Ammoniak.

Nach diesen, teilweise aprioristisch gefundenen Grundsätzen hat Vf. vor sieben Jahren zur Reinigung der Zuckerfabrikabwässer eine kräftige Gärung unter Zusatz von Kalk und Harn oder anderen stickstoffreichen Stoffen mit nachfolgender Berieselung behufs gründlicher Oxydation und Nitrifikation vorgeschlagen, und besonders von starker Belastung des Ackerbodens, namentlich des kalkarmen, mit Kohlenhydraten, als einer Ursache schädlicher Versäuerung gewarnt. (L. V. St. **32.** 285—300; Arch. Pharm. [3.] **23.** 980 bis 983. Dez. 1885.)

A. Lacroix, *Optische Untersuchung einiger wenig bekannter Mineralien.* Kirwanit, Hullit, Harringtonit, Bowlingit, Botryolit. (C. r. **101.** 1164—65. [7.*] Dez. 1885.)

Kleine Mitteilungen.

Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd, nach W. LINDNER. Das Wasserstoffsuperoxyd, welches die Hälfte seines Sauerstoffes bekanntlich leicht abgiebt, hat in neuerer Zeit als Bleich- und Desinfektionsmittel vielfach Anwendung erfahren, besonders wo es sich um mäfsige Wirkungen handelt, denn von so kräftiger Wirkung wie Chlorkalk und andere Oxydationsmittel ist es nicht. So wird es in der Färberei zum Bleichen von Wolle, Federn, Haaren benutzt und ist in der Druckerei als Ätzmittel empfohlen worden. Nach dem Vf. ist Wasserstoffsuperoxyd auch für die Hauswirtschaft von Wert, da man durch dasselbe aus weifsen Stoffen Flecke von Rotwein, Früchten, Gras, Tinte etc. leicht entfernen kann. Man hat nur nötig, den Fleck mit Wasserstoffsuperoxydlösung zu befeuchten und einige Tropfen Salmiakgeist aufzugeben; nach kurzer Zeit ist der Fleck verschwunden. Auch Marmor und Alabaster werden ohne Zerstörung ihrer Politur von derartigen Flecken befreit, wenn man sie wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Ebenso sind Gegenstände von Elfenbein und Knochen durch Einlegen während einiger Tage in Wasserstoffsuperoxyd gut zu regenerieren, ohne dafs in den meisten Fällen ein besonderes Entfetten notwendig ist, was übrigens eventuell leicht durch Benzin bewirkt werden kann. Ferner ist Wasserstoffsuperoxyd das ungefährlichste Bleichmittel für vergilbte Baumwollen-, Leinen-, Wollen- und Seidenstoffe. Für die beiden ersteren genügt es, wenn man dem Wasser, in welches die Stoffe gelegt werden sollen, 2—5 p. c. käufliches Wasserstoffsuperoxyd und etwas Salmiakgeist hinzufügt; für Wolle und Seide mufs die Konzentration eine stärkere sein. Ferner hat sich das Wasserstoffsuperoxyd als Wundwasser bei Behandlung leichter Verletzungen, sowie bei Hautkrankheiten bewährt. Beim Einmachen von Früchten und Gemüsen hat es sich ebenfalls von Nutzen erwiesen. Um einer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds vorzubeugen, hat man es bei möglichst niedriger Temperatur und Lichtabschlufs aufzubewahren. (Chemiker-Ztg. 1885. 977; Pol. Not. **40.** 415.)

Die Wirkungen der aus Thomasschlacken hergestellten Düngemittel, von G. HOYERMANN. Die Verwendbarkeit der „Thomasschlacke“ als Düngemittel hat Vf. zum Gegenstande eines Vortrages gemacht, dem das nachfolgende entnommen werden mag. Die Thomasschlacke der Ilseder Hütte bei Peine, allerdings aus sehr phosphorreichem Eisen erblasen, enthält im Mittel 20 p. c. Phosphorsäure, entspr. 43,60 p. c. Kalkphosphat, 5 p. c. Magnesia, 11 p. c. Eisen, 2 p. c. Mangan, 6 p. c. Kieselerde, 50 p. c. Kalk, 1 p. c. Schwefel. Der nicht an Phosphorsäure gebundene Kalk ist zum gröfseren Teile als Ätzkalk, zum kleineren Teile als kieselsaurer Kalk und Schwefelcalcium zugegen. Diesem hohen Gehalte an basischen, durch Wasser zerlegbaren Kalkverbindungen verdankt die Schlacke ihre grofse Verwitterungsfähigkeit. Durch längeres Liegen an der Luft und darauf folgende möglichst weitgehende mechanische Zerkleinerung wird ein Phosphatmehl erhalten, das im Boden infolge weiteren Zerfalls durch „Treiben“ des Ätzkalks einen Grad der Verteilung annimmt, welcher dem der gefällten Phosphate („Präcipitate“) wohl kaum nachsteht. Die Anwendung des Thomasschlackenmehls ist, wie jene der unlöslichen Phosphate überhaupt, namentlich angezeigt auf Sandboden und humusreichem saurem Moorboden und verdient in diesen Fällen vor Superphosphaten den Vorzug. Denn die lösliche Phosphorsäure der letzteren bedarf zu ihrer Festhaltung basischer Bodenbestandteile, durch welche sie in höchst feiner Schicht auf den Bodenteilchen niedergeschlagen wird und von dem Wurzelsaft der Pflanze mit Leichtigkeit wieder aufgeschlossen werden kann. Diese Basen fehlen aber im Sandboden und Moorboden mehr oder weniger, ja in letzterem wirken die Humussäuren der Ablagerung von Phosphaten geradezu entgegen. Die Folge davon ist, dafs die löslich bleibende Phosphorsäure in kurzer Zeit durch den Regen in den Untergrund entführt wird und somit der Pflanze verloren geht. Die Thomasschlacke zeichnet sich nun vor den natürlichen Phosphaten durch ihren leichten Zerfall aus, der durch die innige Mischung von Ätzkalk mit Phosphat bedingt wird. Dieser Kalkgehalt wirkt in sauren Böden ferner günstig durch Abstumpfung von Säure, während er zugleich die Entstehung löslicher Eisenoxydulverbindungen in der Schlacke verhindert. Über die Verwendbarkeit des Thomasschlackenmehls auf guten Böden sind die Versuche noch nicht endgültig abgeschlossen, doch sind die bis jetzt gemachten Erfahrungen recht günstig. Wo die basische Beschaffenheit des Peiner Phosphatmehles stört, wie z. B. bei gemischter Düngung mit ammoniakhaltigem Material, könnte dieselbe durch Überführung in Superphosphat leicht entfernt werden. Dann wird sich freilich die Frage aufwerfen, ob nicht die gelösten Eisenoxydulsalze schädlich wirken und ob die Aufschliefsung sich lohnt. Ersteres wird die Erfahrung lehren müssen, letzteres aber wird nur bei sehr reichen Schlacken der Fall sein können. Es sind Versuche zur Anreicherung der Schlacke vom Vf. schon gemacht worden durch wiederholtes Zuschlagen derselben im Thomasprozefs und von SCHEIBLER durch fraktionierte Erstarrung der geschmolzenen Masse, wobei die phosphorreichere Schlacke länger flüssig bleibt, ähnlich wie beim „Pattinsonieren“ das silberhaltige Blei zuletzt erstarrt. Auf diese Weise lassen sich Schlacken bis zu 35 p. c. Phosphorsäuregehalt erzielen.

Als zweckmäfsigste Form erweist sich bis jetzt die nach vorgeschrittener Verwitterung mög-

lichst fein gemahlene Schlacke, das „Peiner Phosphatmehl" von HOYERMANN. Der billige Preis und die grossen Quantitäten, in welchen dieses Düngemittel fabriziert werden kann, sind geeignet, dasselbe zum „Phosphat des armen Mannes" und „des armen Bodens" zu machen, wie ein Redner in der Diskussion treffend bemerkte. Von der etwa 25 Millionen Kilo betragenden Thomasschlackenproduktion der Ilseder Hütte verarbeiten die Fabriken des Vfs. zu Peine und Nienburg a. W. etwa die Hälfte, den übrigen Teil eine Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg. Die weiteren 14 Thomaswerke Deutschlands vermögen etwa 200 Millionen Kilo Schlacke zu liefern, von denen mindestens die Hälfte die Verarbeitung lohnen wird. Der Preis der Phosphorsäure im Schlackenmehl beträgt nur den dritten Teil von jenem der Säure in den übrigen Phosphaten. Zieht man in Betracht, daſs in Deutschland groſse Länderstrecken (z. B. die ostfriesischen Moore, im Volksmunde „Muffrika" genannt) zur Zeit ganz oder doch nahezu ertragsunfähig sind, so wird die wirtschaftliche Bedeutung eines Düngemittels von der Billigkeit und der, gerade für jene Gegenden besonders geeigneten Beschaffenheit der Thomasschlacke leicht einzusehen sein. (Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbst. 1885. 234; Ntf. **19.** 44—45.)

Sulfitzellstoffpapier, von E. HARTIG. Der Sulfitzellstoff gilt als ein Papierrohstoff ersten Ranges; er verleiht dem Papier Festigkeit und Zähigkeit zugleich. Man hat jedoch zu bemerken geglaubt, daſs Papiere, welche viel Sulfitzellstoff enthalten, im Laufe der Zeit erheblich und stärker als andere Papiere in diesen Eigenschaften zurückgehen. Am deutlichsten müſste die Erscheinung hervortreten, wenn man Papierblätter, die aus reinem Sulfitzellstoff bestehen, in gewissen Zeiträumen auf Festigkeit und Zähigkeit untersuchen würde. Es wurden daher mehrere solcher, aus der Bütte geschöpfter, ungeleimter Blätter aus reiner Sulfitcellulose untersucht, und zwar je ein Bogen nach einem Monat, nach sieben Monaten und nach zehn Monaten. Es ergab sich, daſs das frische (jedoch lufttrockene, und zwar langsam an der Luft getrocknete) Sulfitstoffpapier eine Festigkeit und Zähigkeit zeigt, welche die entsprechenden Eigenschaften des besten harzgeleimten Urkundenpapiers noch übertreffen; die Zerreiſsungsfestigkeit erfährt sogar im Laufe der Zeit eine geringe Zunahme, welche jedoch durch die gleichzeitige, sehr viel stärkere Abnahme der Zähigkeit mehr als kompensiert wird, so daſs schlieſslich die Zerreiſsungsarbeit bedeutend zurückgeht. Untersuchungen des Vf. mit solchen Sulfitcellulosepapieren, die durch mineralische Stoffe beschwert waren, ergaben ebenfalls, daſs man von der zeitlichen Zunahme der Zerreiſsungsfestigkeit und der gleichzeitigen stärkeren Abnahme der Zähigkeit auch bei deren Gegenwart überzeugt sein darf. Man wird sich vorzustellen haben, dass im Laufe der Zeit (vielleicht unter dem Einflusse einer noch weiter vorschreitenden, wenn auch langsamen, Austrocknung) die Zellstofffäserchen dichter aneinander rücken und damit deren Adhäsion, also Molekular-Attraktion, zunimmt, womit denn (etwa wie beim Hartschlagen des Messings) die Abnahme der Zähigkeit Hand in Hand zu gehen pflegt; auch chemische Vorgänge im Innern und an der Oberfläche der Fasern mögen mitwirken. (Papierzeitung; Ind.-Bl. **23.** 13.)

Über Sulfoleate, von A. MÜLLER-JACOBS. Der Vf. macht über die Darstellung dieser Präparate folgende Mitteilung. Durch gemäſsigte Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl, Rüböl, Mandelöl, Rizinusöl, die Thrane etc., bilden sich dickflüssige Reaktionsmassen, welchen man vermittels wässeriger Salzlösungen die überschüssige Schwefelsäure entzieht. Je nach dem Gehalt des Produktes an Sulfoleïnsäure schwankt das spez. Gew. zwischen 0,995 und 1,025; dasselbe ist in destilliertem Wasser (vorausgesetzt, daſs der Sulfosäuregehalt 30 p. c. übersteige) klar löslich und stark schäumend, scheidet aber nach einiger Zeit Öltröpfchen an der Oberfläche aus. Man entzieht ihm unverändertes Öl, wie auch die Zersetzungsprodukte der Sulfoleïnsäure, die namentlich durch Einwirkung zu starker Schwefelsäure bei zu hoher Temperatur entstehen, durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff etc. Die vollständig gereinigte Sulfoleïnsäure bildet eine klare, hellgelbe, zähe, stark saure Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,03 und bitterem, adstringierenden Geschmack. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit Äther etwa im Verhältnis 1 : 2 mischbar. (Pharm. Rundschau 1885. 174. Ind.-Bl. **22.** 412.)

Gelber Farbstoff aus Pappelholz. In den holzigen Teilen des Haidekrautes (Erica vulgaris) ist ein gelber Farbstoff enthalten, welchem man den Namen Ericin beigelegt hat. Derselbe Farbstoff ist auch ein Bestandteil des jungen Holzes verschiedener Pappelarten und wird daraus jetzt im groſsen gewonnen. Die jungen Zweige und Schöſslinge der Pappel werden passend zerkleinert und dann mit einer Alaunlösung ausgekocht, welche auf je 10 kg Holz 1 kg Alaun in 30 l Wasser enthält. Nachdem die Flüssigkeit 20—30 Minuten gekocht hat, wird sie filtriert. Das trübe Filtrat klärt sich nach einigem Stehen unter Abscheidung eines grünlichgelben, harzigen Niederschlages. Nachdem sich letzterer völlig abgeschieden hat, filtriert man nochmals und setzt die klare Flüssigkeit je nach dem Wetter drei bis vier Tage oder noch länger der Einwirkung der Luft und des Lichtes aus. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine schön goldgelbe Farbe an und kann in diesem Zustande direkt zum Färben benutzt werden. Zur Erzielung von Gelb und Orangegelb verwendet man dieselbe unvermischt; durch Mischen mit

Berlinerblau erhält man grüne, mit Eichenrinde braune, mit Cochenille etc. rotgelbe und scharlachrote Nuancen. Man kann auch den Farbstoff aus der auf obigem Wege dargestellten Lösung ausfällen und erhält so eine vollständig unschädliche Deckfarbe, welche z. B. zum Bedrucken von Tapeten etc. gut geeignet sein soll. (Am. Drugg; Ind.-Bl. **22**. 406.)

Behandlung von Thomasschlacken, von Drevermann. Zerkleinern, Ausziehen magnetischer Bestandteile mittels elektromagnetischer Separationsapparate, Eintragen der gereinigten Masse zugleich mit sehr verdünnter Salzsäure in Wasser, wobei erstere überschüssig bleiben muſs, Abscheidung von Zweidrittelcalciumphosphat in feinen, glänzenden Krystalltäfelchen und Prismen, welche durch Erhitzen bis über 15° vom Krystallwasser befreit werden. — Zerkleinerung der noch flüssigen oder flüssig gemachten Schlacken durch Eintragen in dünnem Strahl in bewegtes Wasser oder in eine durch flieſsendes Wasser gekühlte, in normaler Bewegung befindliche Schleudermühle oder einen Desintegrator. (D. P.; Österr. Ztschr. **34**. 29.)

Rössler's Tiegelschmelzofen (zu beziehen von C. Wolf, Probieranstalt in Frankfurt a/M.). Der ursprünglich für Laboratoriumszwecke bestimmte Gasofen mit vorgewärmter Luft ist in gröſseren Abmessungen zum Schmelzen von 1—2 kg Edelmetallen konstruiert. Eine Legierung von 75 Gold und 25 Platin von 1220° Schmelzpunkt schmilzt darin, desgleichen deutsche Nickelmünzen leicht bei 400 l Gasverbrauch in der Stunde. In 20 Minuten hat man Silberschmelz-, in 30 Minuten Goldschmelzhitze und wenn in voller Glut, so schmilzt 1 kg Gold in 10 Minuten. Auch für die Cokesfeuerung bei Tiegeln von 150 kg Fassungsraum ist das Prinzip der Luftvorwärmung in Anregung gebracht. Durch den Fuchs des Windofens treten die Feuergase in Flugstaubkammern, deren erhitzte Wände Luft umzieht und vorgewärmt bis nahe 300° unter den Rost tritt. Man erreicht, statt sonst Temperaturen von 1100—1200°, solche von etwa 1400°, entsprechend der Legierung von 60 Gold und 40 Platin. Bei fortgesetztem Feuern schmilzt Guſseisen und Nickel. (B. H. Z. 1885; Österr. Ztschr. **34**. 29—30.)

Inhalt: Beetz, W. v., Galvanische Trockenelemente 129. — Bernthsen, A., Methylenblaugruppe 137. — Berthelot, Antimonsulfid 130; Multiple Zustände des Antimonsulfürs 133; Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Antimonsalze 133. — Bonnier, G. und L. Mangin, Respiration der Pflanzen 151. — Bouchardat, G. und J. Lafont, Umw. des Terpentinöls in inaktives Terpilen 146. — Bourquelot, M., Verdauung der Fette 155. — Brown, H. F. und G. M. Morris, Einw. von Diastase auf Stärke 150. — Dehérain, P. P., Bereicherung eines Wiesenbodens an Stickstoff 152. — Dorsch, R., Isatosäure 137. — Drevermann, Behandlung von Thomasschlacken 160. — Elbs, K. und E. Tölle, Triphenylessigsäure 146. — Engel, R., Löslichkeit des Kupfersulfats 135. — Epstein, G., Kondensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak 144. — Ewald, C. A. und J. Boas, Über Verdauung 154. — Fischel, W., Pepton in bebrüteten Hühnereiern 158; Pepton in Uterusfibromen 155. — Foth, G., Nitrotoluidinsulfonsäure 142. — Friswell, R. J. und A. Green, Relation des Diazobenzanilids zum Amidoazobenzol 137. — Gelber Farbstoff aus Pappelholz 159. — Gladstone, J. H. und A. Tribe, Aluminiumkresylat 136. — Hagen, M., Lupanin 149. — Hartig, E., Sulfitzellstoffpapier 159. — Herzig, J., Quercetin 148; Derivate des Phloroglucins 148. — Hesse, O., Cuprein und Homochinin 144. — Houdé, A., Darstellung des Sparteïns 148. — Hoyermann, G., Wirkungen der aus Thomasschlacken hergestellten Düngemittel 158. — Jaksch, R. v., Urethan 155. — Joly, A., Hydrate der Unterphosphorsäure 134. — Kanonnikoff, J., Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen 130. — Lacroix, A., Optische Unters. von Mineralien 157. — Lindner, W., Anw. von Wasserstoffsuperoxyd 158. — Löbisch, W. F. und P. Schoop, Strychnin 148. — Mazzari und Possetto, Azo- und Diazoverb. des Thymols 136. — Meyer, E. v., Isatosäure 137. — Meyer, E. v. und Th. Bellmann, Isatosäure 137. — Michael, A., Zersetzung von Cinchonin durch Natriumäthylat 149. — Müller, A., Harnkonservierung 156; Desinfektion von Schlächtereiblut 156; Selbstreinigung von Schmutzwässern 156. — Müller-Jacobs, A., Sulfoleate 159. — Nilson, L. F. und O. Pettersson, Best. der Dampfdichte flüchtiger Körper 130. — Obach, E., Umschalter für Gas und Flüssigkeitsströme 130. — Ott, A., Phosphate des Harns 152. — Pannotovic, W., p-Methylisatosäure 137. — Perkin, W. H., Magnetische Cirkularpolarisation 129. — Ramsay, W. und R. Young, Spannung der Quecksilberdämpfe 129. — Rößler's Tiegelschmelzofen 160. — Richter, L., Disulfonsäuren des p-Toluidins 143. — Sartig, J., o-Amidometaxylolsulfonsäure 144. — Wallach, O., Terpene und ätherische Öle 146. — Wilsing, H., Nährwerte der Cellulose 153.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Beilagen

finden prompte und **wirksamste** Verbreitung durch **Chemisches Central-Blatt** und **Repertorium der analytischen Chemie** unter **billigster** Berechnung. Jede gewünschte Auskunft erteilt bereitwilligst die **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Die **Besitzer eines Grundstücks** mit **starker Dampfkraft** suchen behufs Neueinrichtung eines lohnenden chem. oder techn. Betriebes eine **erfahrene tüchtige Persönlichkeit.** Details über Branche, Ansprüche etc. befördern unter **J. L. 484 Haasenstein & Vogler** in **Leipzig.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 9. Chemisches Central-Blatt. 3. März 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Über allgemeinere Anwendung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung

von Dr. Alexander v. Asbóth,

Adjunkt an der chemischen Staatsversuchsstation zu Budapest.

Der Königl. ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 16. November 1885.

Die Kjeldal'sche Methode,[1] welche bei der Stickstoffbestimmung proteïnhaltiger Stoffe so schnell Verbreitung gefunden hat, konnte mit gutem Erfolge zur Analyse anderer stickstoffhaltiger Körper noch nicht angewendet werden, obwohl schon Kjeldahl erwähnt, dafs er in dieser Richtung Versuche anstellte, namentlich — abgesehen von den Amidoverbindungen — mit salzsaurem Morphium, mit salzsaurem Chinin, mit Caffeïn; er bekam auch genügend annähernde Resultate (Differenzen von 0,1—0,3 p, c.). Jene Körper, welche den Stickstoff in Form flüchtiger Verbindungen enthalten, z. B. Cyanverbindungen, Oxyde des Stickstoffes, hält aber Kjeldahl für solche, in welchen man mit seiner Methode den Stickstoff nicht bestimmen kann.

J. H. Stebbins jun.[2] machte Versuche mit Paratoluidin, Diphenylamin, Azobenzol, α- und β-Dinitrobenzol, Metanitranilin und Orthonitrophenol, aber ohne Erfolg, weil die Differenzen sehr grofs waren.

Ich habe die Methode nochmals studiert und Versuche angestellt mit einzelnen Gliedern der vielen Gruppen von stickstoffhaltigen Stoffen und fand dabei, *dafs die Stickstoffbestimmung, wenn einige Modifikationen angebracht werden, mit geringerer oder gröfserer Genauigkeit bei allen stickstoffhaltigen Körpern, mit Ausnahme der Gruppe des Pyridins und Chinolins, gelingt.*

Die Analysen wurden nach der Wilfarth'schen[3] Modifikation ausgeführt, mit dem Unterschied jedoch, dafs ich das *Kaliumpermanganat* bei Beendigung der Reaktion wegliefs und nur bei solchen Körpern anwandte, welche sich schwer zerstören liefsen. Dem bei der Destillation der schwefelsaures Ammonium haltigen Flüssigkeit *vorkommenden Stofsen und der Unannehmlickeit, dafs hierbei in das Destillat mitunter Natronlauge gelangt, habe ich dadurch abgeholfen, dafs ich anstatt reiner Natronlauge seignettesalzhaltige Natronlauge* (350 g Seignettesalz und 300 g Natriumhydroxyd wurde in einem Liter Wasser gelöst) *angewendet habe, welche das*

[1] Zeitschrift für Analyt. Chemie 1883. 366.
[2] Chemikerzeitung 1885. 780. Chem. Centralbl. 1885. 585.
[3] Chemisches Centralblatt 1885. 17.

Kupferoxyd und Manganoxyd in Lösung hält. Nur nach längerem Kochen scheidet sich etwas Kupferoxydul aus, welches aber keine Unannehmlichkeiten verursacht. Von dieser Flüssigkeit nimmt man zu einer Analyse 120 ccm, wenn zu der Zerstörung 20 ccm Schwefelsäure angewendet wurden. Bei Anwendung dieser Flüssigkeit ist die grofse Vorsicht unnötig, man kann auf einem gewöhnlichen Sandbade oder auf dem Drahtnetze gefahrlos erhitzen.

Damit die Kjeldahl'sche Methode in jedem Falle anwendbar sei, habe ich aufserdem folgende Modifikation angebracht. Jene Stoffe, in welchen nicht der Gesamtstickstoff direkt in Ammoniak verwandelt wird, und welche beim Behandeln mit Schwefelsäure *reine* freie Salpetersäure liefern, werden mit reinem Rohrzucker[1] vermischt, und zwar auf 0,5 g Substanz 1 g Zucker. Die Reaktion ist beendet, wenn die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit eine blaue Farbe (vom zugesetzten Kupferoxyd) angenommen hat.

Als ich den Salpeter analysierte, nahm ich anfangs auch Rohrzucker. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure bemerkte ich aber, dafs der Inhalt des Kolbens sich beträchtlich erwärmte, und dabei rotbraune untersalpetrigsaure Dämpfe sich entwickelten. Bei dieser Behandlung erhielt ich das Drittel des Gesamtstickstoffes. Diese Erscheinung führte mich dazu, solche Körper zu suchen, welche leichter Nitroverbindungen geben. Als einen solchen nahm ich die Benzoesäure, welche sich leicht nitrieren läfst. Die Versuche zeigen, dafs die Einwirkung am vollkommensten ist, wenn auf 0,5 g Salpeter 1,7 g Benzoesäure angewendet wird.

Bei flüchtigen Verbindungen ist es aufserdem nötig, ein Sicherheitsrohr zu verwenden, von welchen weiter unten noch die Rede sein wird.

Die von mir ausgeführten Analysen sind folgende:

Die Gruppe der stickstoffhaltigen Körper	Die Benennung der einzelnen Körper	Die Behandlung der analysierten Substanzen	Das gefundene Resultat	Berechneter Wert	Differenz
Nitro- und Azo-verbindungen	Nitrobenzol	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation, d. h. mit Kupfervitriol ohne Kaliumpermanganat	10,693 % N.	11,382 % N.	− 0,689 %
	„	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation und aufserdem mit dem Sicherheitsrohre	11,052 „	„ „	− 0,330 „
	„	„ „	11,107 „	„ „	− 0,275 „
	Azobenzol	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation	10,531 „	„ „	− 0,851 „
	„	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation und mit dem Sicherheitsrohre	11,192 „	„ „	− 0,190 „
	Trinitrophenol	nach der ursprünglichen Kjeldahl'schen Methode	15,652 „	18,340 „	− 2,688 „
	„	mit Zucker gemischt nach der Wilfarth'schen Modifikation	17,849 „	„ „	− 0,491 „
	„	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation	18,393 „	„ „	+ 0,053 „

Anmerkung: Bei sämtlichen Bestimmungen wurde das Ammoniak unter Zusatz von seignettesalzhaltiger Natronlauge abdestilliert.

Die Gruppe der stickstoffhaltigen Körper	Die Benennung der einzelnen Körper	Die Behandlung der analysierten Substanzen	Das gefundene Resultat	Berechneter Wert	Differenz
	Cyankalium	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation	7,174 % N.	mit $^1/_{10}$ norm. Silberlösung titriert 7,105 % N.	+ 0,069 %
Cyan-	Ferrocyankalium	„ „	19,951 „	19,906 „	+ 0,045 „
verbindungen	„	mit Zucker gemischt nach der Wilfarth'schen Modifikation	19,663 „	„ „	— 0,243 „
	Ferridcyankalium	mit Zucker gemischt nach meiner Modifikation	25,472 „	25,531 „	— 0,059 „
	Bei 110° C. getrocknetes Nitroprussidnatrium	„ „	30,253 „	30,215 „	+ 0,038 „
	Cyanursäure wasserfrei	„ „	32,619 „	32,558 „	+ 0,061 „
	Rhodanammonium	„ „	36,862 „	36,842 „	+ 0,020 „
Alkaloid	Morphin	„ „	3,876 „	4,620 „	— 0,744 „
	„	mit Zucker gemischt nach der Wilfarth'schen Modifikation	4,643 „	„ „	+ 0,023 „
Albumin	Eieralbumin, welches 5,946 % Wasser und 4,947 % Asche enthält	ohne Zucker nach der Wilfarth'schen Modifikation	13,792 „ Auf die chem. reine Subst. umgerechnet 15,478 „	15,5 „	— 0,022 „
	„	ohne Zucker blofs mit Schwefelsäure	15,829 „ Auf die chem. reine Subst. umgerechnet 15,519 „	„ „	+ 0,019 „
	Kaliumnitrat	0,6135 g Substanz mit 1 g Zucker gemischt nach der Wilfarth'schen Modifikation	4,330 „	13,861 „	— 9,531 „
	„	0,523 g Substanz mit 1 g Benzoesäure gemischt nach der Wilfarth'schen Modifikation	13,250 „	„ „	— 0,611 „
	„	0,5155 g Substanz mit 1,3 g Benzoesäure gemischt	13,443 „	„ „	— 0,418 „
	„	0,440 g Substanz mit 1,7 g Benzoesäure	13,522 „	„ „	— 0,339 „
	„	0,5625 g Substanz mit 2 g Benzoesäure	13,191 „	„ „	— 0,670 „

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich:

1. Dafs das Nitrobenzol, Azobenzol und Trinitrophenol mit Zucker gemischt und nach meiner Modifikation, nämlich ohne Permanganat, mit seignettesalzhaltiger

Natronlauge und Anbringung des Sicherheitsrohres behandelt, vollkommen befriedigende Resultate liefern, da die Fehler nur beiläufig 0,05 p. c. betragen.

2. Dafs dasselbe bei den Cyanverbindungen, und zwar dem Cyankalium, dem Ferro- und Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium, weiter bei der Cyanursäure und dem Rhodanammonium der Fall ist, da die gröfste Differenz 0,069, die geringste 0,02 p. c. ausmacht.

3. Dafs bei Morphium die Wilfarth'sche Modifikation günstiger ist.

4. Dafs auch bei Albumin die Zugabe von Permanganat überflüssig ist.

5. Dafs bei dem Salpeter sich eine gröfsere Differenz zeigt, welche aber nicht mehr beträgt als 0,339 p. c. Die Ursache dessen glaube ich darin zu finden, dafs die Benzoesäure gegen Schwefelsäure so beständig ist, dafs man die volle Klärung der Flüssigkeit gar nicht abwarten kann. Nach sechsstündiger Einwirkung nahm die Flüssigkeit eine orangerote Farbe an.

Eine besondere und ausführlichere Besprechung erheischt zunächst der *Versuch mit Nitrobenzol.*

0,3—0,4 g Nitrobenzol wurden mit 1 g Zucker und 0,5 g Kupfersulfat gemischt, mit Schwefelsäure behandelt. Das dadurch erreichte Resultat beträgt 10,693 p. c. Stickstoff, während der theoretische Wert 11,382 p. c. ausmacht.

Da das Nitrobenzol sehr flüchtig ist, verschlofs ich bei den folgenden Versuchen den Kolben mit einem mit einer 60—70 cm langen Glasröhre versehenen Kautschukstöpsel und liefs die Schwefelsäure durch das Rohr ins Gemisch fliefsen. Die Glasröhre ragte bis in die Mitte des Kolbens. Das Gemisch bereitete ich bei dem dritten Versuche so, dafs ich in den Kolben zuerst die entsprechende Menge Zucker und Kupfersulfat hinein gab und nur dann das Nitrobenzol darauf tröpfeln liefs. Dadurch erreichte ich erstens, dafs die sich verflüchtigenden Nitrobenzoldämpfe mit der hineinfliefsenden Schwefelsäure in Berührung kamen und dadurch in den Kolben zurückgespült wurden; zweitens, dafs von dem abgewogenen Nitrobenzol bei der Mischung mit Zucker und Kupfersulfat reine Nitrobenzoldämpfe verdrängt wurden. Die so gefundenen Zahlen waren im ersten Falle: 11,052 p. c., im zweiten 11,107 p. c. Stickstoff.

Dafs ich dem wahren Werte nicht näher kam, war vielleicht durch den Umstand bedingt, dafs das Nitrobenzol andere Nitroverbindungen in kleiner Menge enthielt, welche ich durch fraktionierte Destillation nicht im Stande war, abzuscheiden.

Versuch mit Azobenzol. Eine abgewogene Menge Nitrobenzol (0,3—0,4 g) in alkoholischer Lösung wurde mit Natriumamalgam reduziert. Nach der Beendigung der Reduktion wurde der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand behandelte ich wie oben mit Zucker, Kupfersulfat und Schwefelsäure. Das Resultat war auf das abgewogene Nitrobenzol gerechnet 10,531 p. c. Stickstoff.

Nachdem bei der Einwirkung der Schwefelsäure eine sehr heftige Reaktion eintrat, und gelbe, aromatisch riechende Dämpfe entwichen, wandte ich bei dem zweiten Versuche, bei der Zugabe der Schwefelsäure, die oben beschriebene Sicherheitsröhre an. Das hierbei gefundene Resultat war 11,192 p. c. Stickstoff, also beinahe identisch mit dem bei dem Nitrobenzol gefundenen Werte.

Diese Versuche zeigen sogleich, dafs bei leicht flüchtigen Substanzen die Anwendung der Sicherheitsröhre nötig ist.

Ich mufs auch noch jener Versuche gedenken, welche ich mit Pyridin und Chinolin, resp. mit deren Derivaten anstellte.

Reines Pyridin und salpetersaures Pyridin gaben Resultate, welche weit hinter

den berechneten Werten zurückbleiben, und ich bemerkte, daſs bei der Destillation mit Natronlauge in das Destillat unverändertes Pyridin überging, welches man durch den intensiven Geruch erkennen konnte.

Ähnliche schlechte Resultate bekam ich mit Chinolintartarat, welches ich darum wählte, weil es schön krystallisiert.

Schlechte Resultate erhielt ich auch mit schwefelsaurem Cinchonin, statt 7,75 p. c. Stickstoff nur 5,061 p. c., so daſs ich genötigt war, zu sagen, daſs das Verfahren bei dieser Gruppe der stickstoffhaltigen Körper nicht anwendbar ist, was mit den Erfahrungen anderer Autoren stimmt und in theoretischer Hinsicht bemerkenswert ist, da dies als eine neue Betätigung der eigentümlichen Struktur dieser Körper gelten kann.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen nach Kjeldahl dürften nun in Zukunft folgende allgemeine Sätze Geltung haben:

1. Zucker wenden wir bei Kjeldahl in jenen Fällen an, wenn in der zu analysierenden organischen Substanz der Stickstoff als Oxyd oder in der Cyangruppe vorkommt.

2. Bei den Nitraten können wir mit gutem Erfolge die Benzoesäure anwenden, nur muſs man bei der Endreaktion Kaliumpermanganat zugeben, daſs die schwer zerstörbare Benzoesäure ebenfalls oxydiert werde.

3. Das unveränderte Kjeldahl-Wilfarth'sche Verfahren wird angewendet bei schwer zerstörbaren Substanzen, z. B. bei Alkaloiden.

In anderen Fällen, bei Eiweiſs etc., kann das Kaliumpermanganat füglich wegbleiben.

Am Ende sei mir gestattet, über die bei dem in Rede stehenden Verfahren vorkommenden chemischen Prozesse als Ansicht so viel auszusprechen, daſs hier die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure eine ähnliche ist, wie jene der *Ätzalkalien auf organische Verbindungen.* Diese oxydieren unter Entwicklung von Wasserstoff, und bei der konzentrierten Schwefelsäure müssen wir auch annehmen, daſs sie oxydiert und zugleich reduziert, indem sie Wasserstoff aus jenen Substanzen entwickelt, welche solchen enthalten.

Es entspricht auch unseren Erfahrungen, welche zeigen, daſs der Stickstoff nur dann quantitativ als Ammoniak abgeschieden werden kann, wenn an wasserstoffhaltiger Substanz kein Mangel ist.

Bevor ich meine Abhandlung schlieſse, kann ich nicht umhin, Herrn Prof. Dr. Leo Liebermann auch an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge und Winke, mit welchen er mich auch bei dieser Arbeit zu unterstützen die Güte hatte, meinen Dank auszusprechen.

Aus dem Laboratorium der kgl. ung. chem. Staatsversuchsstation in Budapest.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Adolf Scheufelen, *Über Eisenverbindungen als Bromüberträger.* Im Verlaufe der Untersuchungen fand Vf., daſs Eisenbromid und Bromür als Bromüberträger mit Vorteil angewendet werden können, und daſs es noch vorteilhafter ist, an Stelle beider Eisenchlorid zu nehmen.

I. Darstellung von Eisenbromür und Eisenbromid. Um Eisenbromür darzustellen, nimmt man eine weite Porzellanröhre, welche in einen Ofen mit Kohlenfeuerung gelegt wird; in das eine Ende derselben mündet eine Retorte, in deren Tubus ein Tropftrichter für Brom und ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlensäure gesetzt ist. Zur Aufnahme des Einwirkungsproduktes schlieſst sich an die Röhre ein weiter gläserner Vorstoſs, der verjüngt in ein längeres Glasrohr mündet, welches auf der anderen Seite mit einer Vorlage für überdestillirendes Brom in Verbindung steht. Man fällt zuerst den Apparat mit trockner Kohlensäure, bringt das Kohlenfeuer in schwache Glut und läſst Brom in die angemessen erwärmte Retorte eintropfen; von da geht das Brom durch die Röhre über Eisendraht (sogen. Blumendraht). Das entstehende Eisenbromür sublimiert in den vorgelegten Vorstoſs. Nachdem etwas mehr als die berechnete Menge Brom durchgeleitet worden ist, vertreibt man die den Apparat füllenden Bromdämpfe durch einen raschen Strom trockener Kohlensäure.

Das Eisenbromür bildet grünlichgelbe, glimmerartige Schuppen, schmilzt bei hoher Temperatur und erstarrt zu einer gelblichweiſsen Masse von krystallinischem Bruche. An der Luft bedeckt es sich allmählich mit einer braunen Schicht und zerflieſst nach längerer Zeit, indem es Wasser anzieht. Um aus dem Eisenbromür das Bromid darzustellen, bringt man ersteres im gepulverten Zustande in eine Einschlieſsröhre, fügt dazu die doppelte Menge trocknen Broms und zieht die Röhre vor dem Gebläse so aus, daſs sie vor und über der Kapillare noch einige als Schlauchansätze dienende Erweiterungen erhält, damit sie vor dem Zuschmelzen und später nochmals luftleer gemacht werden kann. Die Reaktion wird im Vakuum vorgenommen, damit das Eisenbromür dem oxydierenden Einflusse der Luft entzogen ist. Um bei dem Evakuieren keinen Bromverlust zu erleiden, bringt man das Brom durch eine Kältemischung vorher zum Gefrieren. Nach sechsstündigem Erhitzen der Röhre auf 170—200° finden sich in der Röhre wohlausgebildete sechsseitige Tafeln von Eisenbromid.

II. Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Halogeneisen. A. *Eisenbromid als Bromüberträger.* Beim Erhitzen von 50 g trocknem Nitrobenzol und 3 g Eisenbromid mit Brom (65 g) auf 100—110° am Rückfluſskühler bildet sich *m-Bromnitrobenzol* (Schmelzpunkt 56,5°; vgl. Wurster und Grubemann, **74.** 324 und Griess, Jahresber. f. Chem. 1863. 423). Die Ausbeute wird bedeutend besser, wenn man die Reaktion im zugeschmolzenen Rohre bei 100—110° vornimmt. Unter den Einwirkungsprodukten fand sich auch Tetrabromanilin (Schmelzpunkt 114,5°), dessen Bildung ohne Zweifel in ursächlichem Zusammenhange mit dem bei längerer Versuchsdauer vollständigen Verschwinden des Bromwasserstoffes steht, indem dieser die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert. Die Umsetzung kann in folgender Gleichung zusammengefaſst werden:

$$6C_6H_5NO_2 + 6Br_2 = 4C_6H_4BrNO_2 + 2C_6HBr_4NH_2 + 4H_2O.$$

Die reduzierende Wirkung der Bromwasserstoffsäure wird ganz umgangen, wenn man die Bromsubstitution bei 60—70° bewerkstelligt.

B. *Eisenbromür als Bromüberträger.* Bei diesen Versuchen wurde auſser der für die Bromierung des organischen Körpers erforderlichen Menge noch so viel Brom hinzugesetzt, als zur Überführung des zugesetzten Eisenbromürs in das Bromid nötig war. Die Bromierung von Nitrobenzol und Nitrotoluol wurde unter den gleichen Bedingungen, wie bei Anwendung von Eisenbromid ausgeführt und ergab auch dasselbe Resultat. Es ist ohne Zweifel bequemer, das luftbeständigere Bromür als Bromüberträger zu verwenden, als das äuſserst hygroskopische Bromid.

C. *Eisenchlorid als Bromüberträger.* Als trocknes Nitrobenzol (10 g), 2 g Eisenchlorid und 4,3 ccm getrocknetes Brom in einer Röhre bei 100° erwärmt wurden, gewann man Bromnitrobenzol. Chlorhaltige organische Nebenprodukte waren nicht entstanden. Auch hierbei wurde die Bildung von Tetrabromanilin beobachtet. Als die Mischung von 10 g Nitrobenzol, 1 g Eisenchlorid und 13 g Brom zwölf Stunden lang auf 60—70° erhitzt worden war, entstand kein Bromanilin, und die Ausbeute an Bromnitrobenzol kam der

theoretischen sehr nahe. Es zeigte sich ferner, daſs bei dieser Reaktion das Eisenchlorid, wenn es in hinreichender Menge vorhanden war, in das Bromid übergeführt wird und sein Chlor beinahe vollständig als Chlorwasserstoff abgiebt. Wenn man so viel Eisenchlorid nimmt, als der Gleichung $C_6H_5NO_2 + Br_2 + {}^1/_3(FeCl_3) = C_6H_4BrNO_2 + ClH + {}^1/_3(FeBr_3)$ entspricht, d. h. auf 3 g Brom 1—1,1 g Eisenchlorid, so tritt fast nur Chlorwasserstoff auf, welcher auf die Nitrogruppe des Benzols bei 120°, und wohl auch noch bei höherer Temperatur keine reduzierende Wirkung ausübt. Um Monobromnitrobenzol darzustellen, braucht man nicht über 60° zu gehen, bei welcher Temperatur Bromwasserstoff nicht störend wirkt. Hier ist es also unnötig, daſs man das oben angegebene Verhältnis von Brom und Eisenchlorid einhält; dagegen hat es Vf. mit Vorteil bei der Darstellung von Dibromnitrobenzol gethan, welche bei 80° bewerkstelligt wurde. Wie ein Versuch zeigte, vermag Wasser die Wirkung des Eisenchlorids vollständig aufzuheben.

Zur Gewinnung von *Paradibromnitrobenzol*, $C_6H_3.Br(1).NO_2(3).Br(4)$, wurde Monobromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 56° mit Brom und Eisenchlorid im zugeschmolzenen Rohre zwölf Stunden auf 75—80° erwärmt. Das gewonnene Dibromnitrobenzol besaſs den Schmelzpunkt 85,5°. und erwies sich als identisch mit dem von Riche und Bérard und später von Kekulé durch Nitrieren von p-Dibrombenzol dargestellten p-Dibromnitrobenzol. Letzteres läſst sich auch direkt aus Nitrobenzol mittels Eisenchlorid und Brom erhalten.

III. Einwirkung von Brom auf die isomeren Nitrotoluole bei Gegenwart von Eisenbromür und Bromid. Durch Anwendung dieser Eisensalze — ohne Zweifel auch des Eisenchlorids — gelingt es, Brom in den Kern der isomeren Nitrotoluole einzuführen. Es wurden erhalten: das *o-Brom-p-Nitrotoluol*, $C_6H_3.CH_3(1).Br(2).NO_2(4)$, vom Schmelzpunkt 77,5°, welches identisch mit dem von Neville und Winther (**81**. 331) dargestellten ist; bei der Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 130—140° liefert dieses Bromnitrotoluol die *o-Brom-p-Nitrobenzoesäure* vom Schmelzpunkt 163—164°; diese sublimiert schon von 155° an. Vf. stellte das Bariumsalz dar und analysierte das Silbersalz. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zeigt die Säure das eigentümliche Verhalten, nicht in eine Bromamidobenzoesäure, sondern unter Abspaltung des Carboxyls in m-Bromanilin überzugehen. Bei Verwendung von Paranitrotoluol, feuchtem Eisenbromür und Brom erhält man *Paranitrobenzylbromid* (Schmelzpunkt 100°, Wachendorf. **77**. 258); es geht also das Brom in die Seitenkette des Toluols ein, wenn feuchtes oxydhaltiges Eisenbromür angewandt wird. *o-Dibrom-p-Nitrotoluol*, $C_6H_2CH_3(1).Br(2).NO_2(4).Br(6)$, kann man entweder aus Paranitrotoluol und Brom oder aus Monobromparanitrotoluol und Brom bei Gegenwart von Eisenbromür darstellen. Die Verbindung schmilzt bei 57 bis 58° und ist identisch mit der von Neville und Winther (**80**. 421) beschriebenen Verbindung. Neben diesem Körper entstand auch *Tetrabromtoluidin* (Neville und Winther, **81**. 331).

Wird m-Nitrotoluol mit Brom und Eisenbromür bei 70° digeriert, so erhält man einen krystallisierten und einen öligen Körper. Ersterer schmolz bei 78° und erwies sich als *(a-)o-Brom-m-Nitro-o-Toluidin*; er liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure die bei 179—180° schmelzende *(a-)o-Brom-m-Nitrobenzoesäure*, in welcher, wie Versuche darthaten, das Brom in der Parastellung zur Nitrogruppe sich befindet. Das Öl enthält *p-Brom-m-Nitrotoluol*, siedet bei 120—125° und geht bei der Oxydation in p-Brom-m-nitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 198—199°), und in die (a-)o-Brom-m-Nitrobenzoesäure über. Es geht daraus hervor, daſs dieser ölige Körper neben der Para- auch noch die o-Bromverbindung vom Schmelzpunkt 78° eingeschlossen enthielt und daher noch flüssig war. Von anderen Chemikern wird der Schmelzpunkt der p-Bromverbindung zu 31—32°, resp. 33—34° angegeben.

Auch bei der Bromierung von Orthonitrotoluol wurde ein Bromprodukt gewonnen, welches wegen Mangels an Material nicht weiter untersucht werden konnte.

IV. Einwirkung von Brom auf (α-)Nitronaphtalin. Hierbei wurde — unter Verwendung von Eisenbromid — das bei 122,5° schmelzende, schon von Guareschi (**84**. 310) beschriebene Monobromnitronaphtalin erhalten.

V. Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid. Wird Benzol mit Brom und Eisenchlorid am Rückfluſskühler digeriert, so erhält man das bei 175° schmelzende symmetrische *Tetrabrombenzol* neben *p-Dibrombenzol*, Schmelzpunkt 89°, und unsymmetrisches *Tribrombenzol*, Schmelzpunkt 44°. Läſst man Brom im Überschuſs mit etwas Eisenchlorid und Benzol vermischt stehen, so bildet sich Perbrombenzol neben Chlorwasserstoffsäure. (Inaug.-Dissert.; Lieb. Ann. **231**. 152—95. [8. Okt.] 3. Dezember. Chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.)

Lothar Meyer, *Eisenchlorid als Jodüberträger.* Da, wie Scheufelen (s. o.) nachgewiesen hat, bei Anwendung einer hinreichenden Menge Eisenchlorid bei Einwirkung von Brom auf organische Verbindungen kein Bromwasserstoff, sondern nur Chlorwasserstoff

entsteht, so war zu erwarten, dafs bei Anwendung von Jod statt Brom die Entstehung des schädlichen Jodwasserstoffs ebenfalls vermieden werden möchte. Die von F. SCHWALB auf Veranlassung des Vfs. angestellten Versuche bestätigten diese Vermutung. Benzol, Jod und Eisenchlorid wurden in einer Einschmelzröhre im Wasserbade erhitzt, und dabei wurde neben Jodbenzol noch ein krystallisierender Körper, vielleicht Dijodbenzol, erhalten. Vf. wird die Reaktion noch weiter verfolgen. (Lieb. Ann. **231**. 195—196. Tübingen.)

G. T. Beilby in Midcalder, *Reinigung von Paraffinöl.* Das durch Schwefelsäure und Ätznatron von den basischen und sauern Verunreinigungen befreite Öl wird mit einer äthyl- oder methylalkoholischen Lösung von Natriumhydrat, welche die Verunreinigungen aufnimmt, durchgerührt. Das Öl scheidet sich in der Ruhe von der Alkohollösung ab, wird durch Dekantation getrennt und von dem gelösten Alkohol durch Abdestillieren desselben befreit. (Engl. Pat. 13446 v. 6. Juli 1885. Chem. Ind. **9**. 18).

Louis Henry, *Über die normalen und primären Monochlorbutylverbindungen.* Die Untersuchung über die normale Reihe $\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv$ hat den Vf. dazu geführt, sich mit den primären Chlorbutylverbindungen $CH_2Cl-(CH_2)_2-C\equiv$ zu beschäftigen. Er hat dieselben aus dem *Trimethylenchlorbromid,* $CH_2Cl-CH_2-CH_2Br$, gewonnen, indem er die Differenz der Reaktionsfähigkeit der beiden Kerne, $-CH_2Cl$ und $-CH_2Br$, benutzte, welche durch seine Untersuchungen über das Aethylenderivat, CH_2Cl-CH_2Br, bereits festgestellt worden ist.

Durch Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Cyankalium in Alkohol erhält man leicht das γ-*Chlorbutylnitril*, $CH_2Cl-(CH_2)_2-CN$, wobei der Kern $-CH_2Br$ fast ausschliefslich angegriffen wird. Das γ-Chlorbutylnitril bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch und stechendem Geschmack; spezifisches Gewicht 1,1620 bei 10° für Wasser von gleicher Temperatur; Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 195—197°; unlöslich in Wasser, leichf löslich in Alkohol und Äther; löslich in konzentrierter Salzsäure unter geringer Erhitzung. Wird die letztere Lösung einige Zeit lang im Wasserbad im geschlossenen Gefäfs erhitzt, so entstehen reichliche Mengen von Chlorammonium. Die dabei gebildete γ-Chlorbuttersäure bleibt gelöst und kann leicht durch Äther extrahiert werden.

Die γ-*Chlorbuttersäure*, $CH_2Cl-(CH_2)_2-CO(CH)$, ist eine farblose, dicke, klebrige Flüssigkeit von buttersäureartigem Geruch und brennendem Geschmack, spezifisches Gewicht 1,2498 bei 10°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, stark ätzend; krystallisiert in einer Kältemischung einige Grade unter Null leicht in dünnen, vollkommen durchsichtigen Blättern. Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt scheinen zwischen 10° und 10,5° zu liegen; sie ist bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar und entwickelt bei 180—185° reichliche Mengen Salzsäure, wobei Butyrolacton überdestilliert:

$$CH_2Cl-(CH_2)_2-CO(OH) = HCl + \underbrace{CH_2-(CH_2)_2-CO}_{O}.$$

Bei dieser Destillation steigt das Thermometer bis auf 200°. Das Lacton siedet bei 200—201° und hat das spezifische Gewicht 1,1295 bei 10°.

Diese Reaktion ist aufserordentlich glatt und kann als *Vorlesungsversuch* dienen, auch scheint sie der bequemste Weg zu sein, um mit Vorteil das Butyrolacton darzustellen.

Die Lösung des γ-Chlorbutylnitrils in Methyl- und Äthylalkohol giebt nach dem Sättigen mit gasförmiger Salzsäure und längerem Erhitzen die entsprechenden γ-*Chlorbuttersäureäther.* Diese sind farblose Flüssigkeiten von angenehmem, an Minze erinnerndem Geruch und scharfem, pfefferartigem Geschmack. Auf wässeriges Ammoniak wirken sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Sie sind unlöslich in Wasser und dichter als dieses.

Der *Chlorbuttersäuremethyläther*, $CH_2Cl-(CH_2)_2-CO(OCH_3)_7$, siedet bei 173—174° unter 758 mm; spezifisches Gewicht 1,1894 bei 10°.

Der *Chlorbuttersäureäthyläther*, $CH_2Cl-(CH_2)-CO(OC_2H_5)$, siedet unter denselben Bedingungen bei 183—184°; spezifisches Gewicht 1,1221 bei 10°.

Durch Phosphortrichlorid wird die γ-Chlorbuttersäure leicht in das Chlorid, $CH_2Cl-(CH_2)_2-COCl$, umgewandelt.

Das normale und primäre *Chlorbutyrylchlorid* ist eine farblose, erstickend und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,2679 bei 10°; Siedepunkt 173—174° bei 750 mm. Dieses ist derjenige Siedepunkt, welcher ihm im Vergleich mit anderen Verbindungen derselben Ordnung zukommt; man weifs, dafs die gechlorten Derivate $\equiv CCl$ häufig den gleichen oder nahezu gleichen Siedepunkt haben, wie die ent-

UNIVERSITY CALIFORNIA

sprechenden Oxymethylderivate $\equiv C(OCH_3)$; dieses gilt besonders für die Butylchloride im Vergleich mit den Methyläthern:

	Siedepunkt
$CH_3-(CH_2)_2-COCl$	101—102°
$CH_3-(CH_2)_2-CO(OCH_3)$	102°
$\frac{CH_3}{CH_3}>CH-COCl$	92°
$\frac{CK_3}{CH_3}>CH-CO(OCH_3)$	92,2°.

Das γ-Chlorbutylchlorid reagiert energisch auf Wasser, Ammoniak, Alkohole, nach Analogie der Säurechloride überhaupt.

Der Vf. ist im Besitz von etwa 70 g dieses Chlorids und hofft, damit das *Tetramethylenmonochlorhydrin*, $CH_2(OH)-(CH_2)_2-CH_2Cl$, und durch dieses den *Bernsteinsäureglykol*, $CH_2(OH)-(CH_2)_2-CH_2(OH)$, darzustellen.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorbuttersäuremethyläther oder auf das Chlorbutyrylchlorid erhält man leicht das γ-*Chlorbutyramid*, $CH_2Cl-(CH_2)-CO(NH_2)$, dieses ist ein fester, in Wasser wenig löslicher, in warmem Alkohol leicht löslicher Körper, aus welchem er in Nadeln krystallisiert; Schmelzpunkt 88—90° und nicht destillierbar.

Das Trimethylenchlorobromid eignet sich sehr gut für zahlreiche und interessante Umwandlungen. Der Vf. wird die Untersuchung fortsetzen. (C. r. **101.** 1158—1161. [7.] Dez. 1885).

7. Analytische Chemie.

R. Engel, *Über ein neues Reagens für schwache Säuren.* Seit langer Zeit ist bekannt, daſs die Neutralisation der verschiedenen Säuren durch verschiedene Farbstoffe (Lackmus, Cochenille, Hämatoxylin) nicht in derselben Weise angezeigt wird. Die theoretischen Gründe, aus welchen die starken Säuren durch ihre Reaktion auf Lackmus erkannt werden, sind von BERTHELOT entwickelt worden (Mécanique chimique **2.** 204). Später hat MILLER (Ber. Chem. Ges. **11.** 460) gezeigt, daſs gewisse Salze, welche Lackmus bläuen, ohne Einwirkung auf Tropäolin sind. Vor einigen Jahren (1883) wies ROBERT T. THOMSON nach, daſs das Orange 3 die Phosphorsäure als einbasisch angiebt, während das Phenacetolin und besonders das Phenolphtaleïn sie als zweibasisch charakterisieren. JOLY (1885) hat dies bestätigt. Endlich hat BERTHELOT durch neue kalorimetrische Versuche nachgewiesen: 1. Daſs das Helianthin A die Neutralisation jeder Säure angiebt, sobald die Bildungswärme ihres festen Kaliumsalzes 10 cal übersteigt; 2. daſs das Helianthin B und das Phenolphtaleïn das Titrieren jeder Säure ermöglicht, deren Kaliumsalz die Bildungswärme 6—7 cal übersteigt.

Das lösliche Blau CLB (POIRRIER), welches, wie der Vf. und VILLE gezeigt haben, die direkte alkalimetrische Bestimmung der alkalischen Basen bei Gegenwart ihrer Carbonate gestattet, charakterisiert die Neutralisation von Säuren, welche mit Kali noch weniger Wärme entwickeln, ohne daſs es dem Vf. möglich gewesen ist, die untere Grenze dieser Wärmeentwicklung zu bestimmen, da die Kaliumsalze der meisten Körper, von denen weiter unten zu reden ist, im festen Zustand nicht bekannt sind. Dieses Reagens kann demnach nicht nur für gewisse Bestimmungen wesentliche Dienste leisten, sondern auch bei Vorlesungsversuchen benutzt werden. Es gestattet in der That, die saure Funktion gewisser organischer Verbindungen mit gemischter Funktion, die gegen Lackmus neutral oder selbst alkalisch sind, in sehr glatter Weise zur Anschauung zu bringen, und indem man sich des Orange 3 und des Phenolphtaleïns bedient, die thermische Energie verschiedener Säuren und die verschiedenen distinkten Energien der meisten mehratomigen Säuren darzuthun.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt. Man löst eine dem ganzen, halben oder Zehntelmolekulargewicht entsprechende Menge der Substanz in Wasser und verdünnt auf einen Liter, wodurch man normale, halbnormale und zehntelnormale Lösungen erhält, je nach dem Löslichkeitszustand der betreffenden Körper. Diese Flüssigkeiten titriert man mit Normalkalilösung, nachdem man einige Tropfen einer 2 p. m-Lösung des löslichen Blau zugesetzt hat. Um die Reaktion wahrzunehmen, setzt man das Glas auf eine weiſse Fläche und bringt nur so viel Flüssigkeit hinein, daſs die Höhe derselben einige Millimeter nicht überschreitet. Wenn man zu den drei oder vier letzten Zehntelkubikzentimetern Kali kommt, so beginnt die blaue Farbe sich zu ändern, sowohl bei starken, als auch bei schwachen Säuren. Verfährt man aber genau, wie angegeben, so bildet sich um jeden Tropfen Kalilösung, welcher in die Mitte des Glases fällt, eine violettrote Fär-

bung, welche sich sehr bestimmt von dem Farbenton der Flüssigkeit unterscheidet. Man lässt die Kalilauge so lange einfliefsen, bis ein letzter Tropfen keine Farbenveränderung mehr hervorbringt.

1. *Phenol.* Dies giebt bekanntlich gegen Lackmus auf Zusatz von einen einzigen Tropfen Kalilösung Farbenwechsel; gegen das Blau verhält es sich wie eine einbasische Säure: 40 Teile einer Halbnormallösung brauchten 20,5 Teile Normalkalilösung, ebenso 20 Teile einer Halbnormallösung 10,25 Teile Normalkali.

2. *Resorcin.* Dieses wird wie eine zweibasische Säure charakterisiert.

100 Teile Normallösung verlangen 99 Teile Kali. Dieses Resultat stimmt mit den neueren Untersuchungen, welche BERTHELOT und WERNER über die Neutralisation des Resorcins durch Natron veröffentlichen, überein.

3. *Morphin.* Es ist interessant, dafs man die doppelte Phenolfunktion des Morphins durch Blau erkennen kann. Das Morphin verhält sich wie eine Säure; aber wegen der geringen Löslichkeit der freien Base benutzte der Vf. eine titrierte Lösung des Chlorhydrats.

100 Teile Zehntelnormallösung des letzteren brauchen 24 Teile Kali (die Theorie verlangt für die doppelte Phenolfunktion 20 Teile). Man braucht also zur Neutralisation etwas mehr, als die theoretische Menge. Der Vf. erklärt dies als eine Teilung der Salzsäure zwischen dem Kali und dem Morphin, welches in seiner Eigenschaft als Base nicht auf den Farbstoff wirkt. In der That haben VILLE und der Vf. gezeigt, dafs Ammoniak die Farbe des löslichen Blau nicht in Rot ändert. Das Gleiche gilt vom Äthylamin und anderen Aminen und ohne Zweifel auch von dem Morphin. Wie dem auch sein mag, so ist es leicht, durch einen brillanten Vorlesungsversuch die saure Funktion des Morphins, und zwar sowohl der freien Base, als auch ihres Chlorhydrats zu zeigen.

4. *Einatomige Alkohole.* Das lösliche Blau ändert bei Gegenwart einatomiger Alkohole durch einen einzigen Tropfen Kali seine Farbe, selbst bei Gegenwart von tertiären Alkoholen (Trimethylcarbinol, Pinacon), welche aus mehreren Gründen mit den Phenolen verglichen werden können, sich aber hierdurch bestimmt von denselben unterscheiden; es wäre von Interesse, in dieser Hinsicht die tertiären, nicht gesättigten Alkohole der fetten Reihe zu prüfen.

5. *Mehratomige Alkohole.* Glycerin, Erythrit, Mannit etc. zeigen in konzentrierter Lösung die Tendenz einer Säure. Es sind im allgemeinen mehrere Tropfen Kalilösung nötig, um die Rotfärbung zu bewirken, welche man dann durch einen Überschufs des mehratomigen Alkohols wieder in Blau umwandeln kann; eine Bestimmung ist indes unmöglich.

6. *Aldehyd.* In diesem bringt ein einziger Tropfen Kali einen Farbenwechsel hervor.

7. *Chloral.* Dasselbe verhält sich wie eine einbasische Säure. 100 Teile einer Normallösung von Chloralhydrat (völlig rein) brauchten 99,5 Teile Kali. Da das Chloral beim Zersetzen durch Kali Chloroform und einbasische Ameisensäure giebt, so braucht man sich bei dieser Bestimmung gar nicht um die Frage, ob Zersetzung eintritt oder nicht, zu kümmern. Diese Bestimmung ist in der That durchaus praktisch und kann dazu dienen, den Wert des käuflichen Chlorals zu bestimmen.

8. *Blausäure.* Auch die Blausäure kann mit löslichem Blau acidimetrisch bestimmt werden. Die Resultate sind vorzüglich.

9. *Glykokol, Alanin und Taurin* endlich verhalten sich wie Säuren. Die Bestimmung dieser Substanzen, welche übrigens kein Interesse darbieten, scheint nicht praktisch zu sein, weil gegen das Ende der Farbenwechsel allmählich eintritt, und die Färbung der Flüssigkeit fast verschwindet. Doch läfst sich die saure Funktion dieser Körper, welche zugleich Säuren und Basen sind, in sehr glatter Weise demonstrieren. (C. r. **102**. 214—217. [25.*] Januar).

C. Brunnemann, *Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken.* In einem Becherglase werden 10 g Schlacken mit 10 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Salzsäure und 20 ccm Salpetersäure etwa $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die erkaltete Lösung, in welcher sich neben Kieselsäure, Kohle und Graphit auch mehr oder weniger grofse Mengen Gips ungelöst befinden, wird in einen Literkolben gespült, mit etwas Salzsäure versetzt, um den Gips beim nachherigen Verdünnen mit Wasser in Lösung zu bringen, und dann bis zur Marke aufgefüllt. Nach mehrmaligem Umschütteln läfst man absetzen und dampft dann 50 oder 100 ccm der darüber stehenden klaren Flüssigkeit in einer Porzellanschale so lange ein, bis die noch vorhandene Salzsäure und Salpetersäure fast abgeraucht ist, neutralisiert dann die freie Schwefelsäure mit verdünnter Ammonlösung (1:5), indem man letztere mittels einer Spritzflasche an den Rändern der Schale heruntertropfen läfst, dampft bis zur Trockne auf dem Wasserbade ein und erhitzt nachher noch eine halbe Stunde bei 110° im Luftbade, um die gelöste Kieselsäure in eine unlösliche Form überzuführen. Der

Rückstand wird dann mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt. (Pol. Journ. **258.** 181; Oesterr. Ztschr. **34.** 45).

H. Joulie, *Bestimmung der Phosphorsäure in den Handelsprodukten.* Man löst 1—2 g der Probe in Chlorwasserstoffsäure (nicht in Salpetersäure, da die Gegenwart von Eisen bei des Vfs. Verfahren nicht schadet, und weil Salzsäure ein besseres Lösungsmittel für Phosphate ist. Überdies ist der bei dem Auflösen in Salzsäure bleibende Rückstand eisenfrei, und es gestattet die fortschreitende Weifsfärbung einen Rückschlufs auf die Vollständigkeit der Auflösung). Nur, wenn die zu untersuchenden Phosphate Pyrite enthalten, empfiehlt der Vf. ein Gemisch von Salzsäure mit Salpetersäure. Man läfst die Auflösung in Salzsäure in einem Mefskolben vor sich gehen, und zwar kocht man so lange, bis das ungelöst Bleibende rein weifs erscheint. Darauf läfst man die Lösung durch Einstellen des Gefäfses in kaltes Wasser erkalten, füllt bis zur Marke auf und entnimmt mit der Pipette einen aliquoten Teil der durch ein trocknes Filter filtrierten Flüssigkeit (der etwa 5 cg P_2O_5 enthalten soll). Man fügt darauf 10 ccm einer Lösung hinzu (Citro-Magnesialösung), die bereitet wird, indem man 400 g Citronensäure, 40 g Magnesiumcarbonat in 500 ccm Wasser löst, nach erfolgter Auflösung etwa 600 ccm Ammoniak zufügt und auf $1^1/_2$ l verdünnt. (Diese Lösung soll sich lange Zeit unverändert halten.) Erscheint sofort ein Niederschlag, so besteht derselbe aus Eisen- und Aluminiumphosphat. In solchem Falle mischt man eine neue pipetierte Flüssigkeitsmenge mit 20 ccm der Citro-Magnesiumlösung. Man läfst dann 2—12 Stunden in einem gut verschlossenen (um ein Entweichen von Ammoniak zu verhindern) Gefäfse stehen. Man dekantiert dann und giefst die Flüssigkeit auf kleine Filter, die in 6—8 Trichter mit langem Halse gelegt sind; zuletzt spült man mit Ammoniak den Niederschlag auf die Filter und wäscht so lange mit Ammoniak, bis das Filtrat keine Färbung mit Natriumphosphat giebt. Dann löst man den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und zersetzt mit Ammoniak (1 : 10) bis zur beginnenden Trübung, die man mit ein paar Tropfen Salpetersäure wieder zum Verschwinden bringt. Man erhitzt zum Kochen und fügt 5 ccm Natriumacetatlösung hinzu und titriert sogleich mit Uranlösung. Die Natriumacetatlösung wird hergestellt durch Lösen von 50 g Eisessig und Verdünnen auf 1 l. Die Uranlösung bereitet man durch Auflösung von etwa 40 g krystallisiertem Uranylnitrat in 800 ccm Wasser, Zufügen von Ammoniak bis zur beginnenden Trübung und Zusatz von Essigsäure, bis die Lösung klar ist. Man titriert die Uranlösung mit 10 ccm einer prim. Ammoniumphosphatlösung, die 8,1 g trockenes Salz auf 1 l enthält (1 ccm dieser Lösung enthält 0,005 g P_2O_5). Man prüft den Gehalt der Ammoniumphosphatlösung, indem man einerseits ein gemessenes Volum mit einer abgemessenen Menge reiner Eisennitratlösung, andererseits dieselbe Menge Eisennitratlösung für sich zur Trockne verdampft. Die Differenz der Rückstände giebt den Gehalt der angewandten Menge der Ammoniumphosphatlösung an Phosphorpentoxyd. Man stellt die Uranlösung ein, indem man 10 ccm der Ammoniumphosphatlösung in ein Becherglas giebt, nach Zusatz von 5 ccm der Natriumacetatlösung zum Kochen erhitzt und 9 ccm Uranlösung aus einer Bürette zufliefsen läfst. Man prüft den Eintritt der Endreaktion auf bekannte Weise mit Ferrocyankalium. Vf. empfiehlt diese Methode als sehr zuverlässig. In betreff zahlreicher Details mufs auf das Original verwiesen werden. (Ann. Agronom. **11.** 97; Chem. N. **52.** 85; durch Chem. Ind. **8.** 325.)

Emil A. Werner, *Nachweis und Bestimmung von Thallium bei Gegenwart von Blei.* Nach den bisherigen Methoden ist der Nachweis und die Bestimmung des Thalliums bei Gegenwart von Blei nur dann auszuführen, wenn letzteres zuvor als Sulfat abgeschieden worden ist; die folgende Methode macht diese Abscheidung überflüssig.

Wird eine Lösung von Natriumthiosulfat zu einer neutralen oder alkalischen Lösung eines Bleisalzes gesetzt, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Bleithiosulfat, welcher sich im Überschufs des Fällungsmittels löst; hierbei entsteht ein Doppelsalz von Blei- und Natriumthiosulfat, welches auf 1 Mol. PbS_2O_3 10 Moleküle, $Na_2S_2O_3$ braucht, bevor die Lösung vollständig ist. Aus dieser Lösung wird das Blei durch die meisten Reagenzien nicht gefällt; weder durch Sulfate, noch durch Chloride, Jodide etc. Setzt man eine Lösung von Natriumthiosulfat zu einer neutralen Bleisalzlösung, so entsteht kein Niederschlag, und in der gemischten Lösung, welche einen Überschufs von $Na_2S_2O_3$ enthält, bewirkt Kaliumjodid einen charakteristischen gelben Niederschlag von Thalliumjodid. Durch dieses Verhalten des Thalliums gelingt seine Trennung von Blei.

Hat man beide Metalle in Lösung (welche zuvor genau neutralisiert werden mufs), so setzt man Natriumthiosulfat hinzu, bis der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Dann setzt man Kaliumjodid hinzu, solange noch ein gelber Niederschlag sich abscheidet, dieser läfst sich leicht auswaschen und nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Cyankalium bestimmen.

Als qualitative Probe steht dieselbe der spektroskopischen Prüfung an Genauigkeit

gleich. Es gelingt noch der Nachweis von 1 Tl. Thallium in 653 600 Tln. Lösung und bei Gegenwart von 5000 Tln. Blei. (Chem. N. **53.** 51—52. 29. Januar.)

G. H. Bailey, *Trennung und Bestimmung des Zirkons* Wird eine Lösung von Zirkonerde in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zirkonoxyd, Zr_2O_5. Die Fällung ist vollständig und der Niederschlag scheint einen bestimmten chemischen Charakter zu haben. (Chem. N. **53.** 55. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

S. Eliasberg, *Trennung des Zinks vom Kadmium durch Elektrolyse.* A. Iver (Ztschr. anal. Chem. **20.** 417) hat hierfür folgende Vorschrift gegeben. Die Lösung der essigsauren oder schwefelsauren Metalle wird mit 2—3 g Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und alsdann nach dem Erwärmen mittels zweier Daniell'scher Elemente elektrolysiert. Der Vf. hat diese Methode geprüft und gefunden, daß die Elektrolyse während der ganzen Dauer in der Wärme vor sich gehen muß, da aus der sonst erkalteten Lösung das Kadmium nicht vollständig ausfällt, ferner ist es nötig, dis Stromstärke genau zu regulieren. Als geeignetste Stromstärke hat sich eine solche erwiesen, die 0,5 bis 0,6 ccm Knallgas pro Minute entwickelt. Dieselbe wurde durch zwei Bunsen'sche Elemente und Einschaltung eines Widerstandes hergestellt. (Ztschr. anal. Chem. **24.** 548 bis 551. Dez. [20. Juni.] 1885. Aachen.)

Bernard Dyer, *Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.* 2 g des zu untersuchenden Phosphats werden mit Salzsäure digeriert, im Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure wieder aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf 100—150 ccm verdünnt und mit einem reichlichen Überschuß von Ammoniumacetat in der Kälte gefällt, worauf man noch einen geringen Überschuß von Essigsäure zusetzt. Der gallertartige Niederschlag bleibt einige Zeit (am besten über Nacht) stehen. Die überstehende Flüssigkeit bringt man dann auf ein Filter, wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit kaltem Wasser und zuletzt noch zwei- oder dreimal mit heißem Wasser auf dem Filter. Nach dem Trocknen wird er geglüht und gewogen. Dieser Ammoniumacetatniederschlag enthält Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde und in der Regel auch noch etwas Kalk. Nach dem Wägen wird er in konzentrierter Salzsäure gelöst, eine hinreichende Menge Citronensäure zugesetzt, damit das Eisenoxyd und die Thonerde in Lösung bleiben, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralysiert, ein geringer Überschuß von Essigsäure zugesetzt und etwa vorhandener Kalk durch Ammoniumoxalat gefällt.

Die Phosphorsäure im Filtrat wird auf gewöhnlichem Wege als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt und nach längerem Stehen das Eisensulfid abfiltriert, gewaschen, mit Salpetersäure oxydiert, durch Ammoniak gefällt und das Eisen als Oxyd bestimmt.

Die Thonerde kann durch Differenz bestimmt werden, indem man das Gewicht des Kalkes, der Phosphorsäure und des Eisenoxyds von dem des Ammoniumacetatniederschlages abzieht. Um sie direkt zu bestimmen, dampft man das Filtrat vom Schwefeleisen ein, glüht den Rückstand, schmilzt ihn mit Kaliumdisulfat und fällt die so erhaltene Lösung mit Ammoniak.

Diese Methode ist, wie bekannt, nicht neu, doch sieht sich der Vf. zu einer nochmaligen Beschreibung derselben veranlaßt, weil ihm bekannt geworden ist, daß verschiedene Chemiker an der Genauigkeit dieser Methode Zweifel hegen. Man scheint anzunehmen, daß der obengenannte Ammoniumacetatniederschlag eine einfache Mischung von Eisen- und Aluminiumorthophosphat sei. Bestimmt man unter dieser Annahme das Eisen volumetrisch und berechnet es als $Fe_2P_2O_8$, so würde dann der Rückstand des Niederschlages $Al_2P_2O_8$ sein. In Wirklichkeit hat aber der Niederschlag diese Zusammensetzung nicht, sondern ist im allgemeinen mehr basischer Natur; dazu kommt, daß selten der Kalk fehlt, und daß es schwierig ist, das Eisen- und Aluminiumphosphat frei davon zu erhalten. Hiernach könnte die Methode ungenau erscheinen; nach des Vfs. Beobachtungen aber giebt sie stets genaue Resultate. (Chem. N. **53.** 51. 29. Januar.)

P. Cazeneuve, *Über die Anwendung der Metalloxyde zum Nachweis von Teerfarbstoffen im Wein.* Der Vf. hat besonders das Verhalten folgender Metalloxyde untersucht: gelbes Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat und gelatinöses Eisenoxydhydrat.

Der natürliche Farbstoff des Weines ist eine Art Gerbstoff und giebt bekanntlich mit einer großen Zahl von Metallsalzen lackartige, unlösliche Verbindungen. Ein Überschuß der Salze löst aber die Lacke wieder und wirkt andererseits auf fremde Farbstoffe ein.

Der Vf. hat deshalb versucht, die Metalloxyde direkt anzuwenden, welche den normalen Farbstoff fixieren, ohne zerstörend auf Teerfarbstoffe einzuwirken.

1. *Gelbes Quecksilberoxyd.* Dieses bindet in der Kälte und in der Wärme den natürlichen Farbstoff des Weines, ebenso den der Cochenille, sowie andere als Weinfärbemittel benutzte Pflanzensubstanzen vollständig. 0,20 g können in dieser Weise 10 ccm Wein entfärben, dagegen bleiben in der Kälte, sowie in der Wärme die Sulfoderivate des Fuchsins, selbst wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, unverändert zurück; außerdem bleiben in der Wärme folgende Farbstoffe unverändert: Bordeauxrot B, lösliches Rot (Natriumsalz des Sulfoderivates des Roccellins), Purpurrot, Croceïn 3B, Scharlach (Biebrich), Ponceau R, Ponceau B, Orange R, Orange RRR, Orange II, Orange RR. Tropäolin M, Tropäolin II, Gelb I, Dinitronaphtolgelb. Folgende Farbstoffe scheinen das Quecksilberoxyd zum Teil zurückzuhalten: Orange I, Safranin, Chrysoidin, Chrysoin, Methyleosin, Gelb II, Rot NN, Rot I, Ponceau RR. Vollständig werden zurückgehalten: Erythrosin, Eosin J, Methylenblau, Coupierblau und Diphenylaminblau.

2. *Bleioxydhydrat.* Von diesem Oxyd, welches 50 p. c. Wasser enthält, wurden 2 g auf 10 ccm Wein angewendet. In der Kälte hält es den normalen Farbstoff des Weines, nachdem derselbe 1—2 Minuten geschüttelt worden ist, zurück; unter Anwendung von Wärme genügt es, die Lösung bloß zum Sieden zu erhitzen. Alle vegetabilischen Farbstoffe, sowie das Cochenillerot verhalten sich ebenso; dagegen bleiben die Fuchsine vollständig unverändert, wie zahlreiche Versuche mit Chlorhydrat, Sulfat, Acetat, Oxalat und Arseniat des Rosanilins ergaben; sobald man die filtrierte Flüssigkeit ansäuert, wird das entsprechende Rosanilinsalz sofort wieder vollständig regeneriert. Das Bleioxydhydrat läßt ferner unverändert: Orange I (mit Rosafärbung), Safranin, Orange R, Orange RRR (mit Rosafärbung), Tropäolin M, Tropäolin II, Chrysoidin, Chrysoin, Orange II, Methyleosin, Dinitronaphtolgelb, Gelb NS, Gelb I, Ponceau B. Teilweise werden zurückgehalten: Eosin J, Gelb II, Rot I, Ponceau RR. Entsprechend dem Quecksilberoxyd hält das Bleioxydhydrat vollständig zurück das: Methylenblau, Coupierblau, Diphenylaminblau und Erythrosin. Abweichend von dem Quecksilberoxyd dagegen hält es zurück: das Sulfoderivat des Fuchsins, das Bordeauxrot B, das Purpurrot und das lösliche Roccellinrot.

3. *Gelatinöses Eisenoxydhydrat.* Dasselbe enthält also ungefähr 90 p. c. Wasser und wurde in einer Menge von 10 g auf 10 ccm Wein angewendet. Man mischt in der Kälte und erhitzt dann zum Sieden. Reiner Wein wird vollständig entfärbt. Cochenille und vegetabilische Farbstoffe werden zurückgehalten. Folgende Farbstoffe passieren: Erythrosin, Sulfoderivat des Fuchsins, Bordeauxrot B, Purpur, lösliches Rot. Dagegen werden alle Fuchsine außer dem Sulfoderivat zurückgehalten. Die übrigen weniger wichtigen Farbstoffe wurden nicht untersucht.

Auch Versuche mit Stannohydrat und Zinkhydrat ergaben ermutigende Resultate. Wie sich hieraus ergiebt, läßt sich auf dieses Verhalten der Metalloxyde eine allgemeine Methode zur Unterscheidung und Trennung der Farbstoff gründen. (C. r. **102.** 52—54. [4.*] Januar.)

P. Chautard, *Nachweis von Aceton, besonders in pathologischen Flüssigkeiten.* Bekanntlich wird durch Aldehyd die rote Farbe der Rosanilinsalze in Violett umgewandelt (Lauth). Diese violette Farbe ist bei Gegenwart von schwefliger Säure beständig, welche die Rosanilinsalze leicht entfärbt. Verschiedene andere organische Substanzen besitzen dieselbe Eigenschaft, unter anderem auch das Aceton, was nicht überraschen darf, da die Reaktionen desselben denen der Aldehyde ziemlich nahe stehen. Die Reaktion ist sehr glatt, wenn man eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung benutzt. Man hat dann eine ungefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Aceton eine schöne violette Färbung annimmt. Reines oder zehnfach verdünntes Aceton bewirkt eine prachtvolle Färbung; eine Lösung, welche $^1/_{400}$ enthält, giebt ein noch ziemlich intensives Violett, und selbst bei einer Verdünnung von $^1/_{2000}$ nimmt man noch eine deutliche Färbung wahr. Letztere tritt nicht immer sofort auf, sondern erscheint häufig erst nach vier bis fünf Minuten.

Diese Reaktion eignet sich gut, um Aceton im Harn nachzuweisen. Das Reagens wird folgendermaßen bereitet. Man löst 0,25 g Fuchsin in 500 g Wasser und leitet in die Lösung einen Strom schweflige Säure; die Flüssigkeit entfärbt sich rasch und nimmt bald einen hellgelben Farbenton an, welcher durch überschüssige schweflige Säure nicht weiter modifiziert wird. Die so bereitete Lösung läßt sich in einem geschlossenen Gefäß unverändert aufbewahren.

Um Aceton im Harn nachzuweisen, bringt man in ein Probierröhrchen 15—20 ccm des fraglichen Harns und setzt einige Tropfen (höchstens 1 ccm) des Reagens hinzu; war Aceton vorhanden, so tritt die Färbung unfehlbar ein. Allein wenn die Menge desselben sehr gering war, so kann es geschehen, daß die Färbung durch die Farbe maskiert wird. Um in diesem Falle auch noch eine sehr geringe Menge Aceton nachweisen zu können, muß man den Harn destillieren, wozu man etwa 200 ccm Harn verwendet. Man sammelt

die ersten 15 ccm, welche fast das ganze Aceton enthalten, und behandelt dieselben wie oben angegeben; wenn keine Färbung eintritt, kann man sicher sein, dafs kein Aceton vorhanden war; denn in der That läfst sich auf diese Weise noch $^{1}/_{10000}$ nachweisen.

Versetzt man käuflichen Alkohol mit dem Reagens, so erhält man immer eine mitunter sehr intensive Färbung. Diese rührt von Spuren Aldehyd, Aceton und anderen Verbindungen her. Reiner Äthylalkohol giebt, wie man sich leicht überzeugen kann, die Reaktion nicht. (Bull. Paris. **45.** 83—86. 20. Januar.)

A. Clarency, *Verfälschung des Bienenwachses.* Eine solche läfst sich mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit durch folgende drei leicht ausführbare Methoden nachweisen.

1. Bestimmung der Dichte.
2. Kochen der Probe mit etwas Wasser zum Nachweis von Mineralsubstanzen, Stärke und Curcuma.
3. Verseifung mit Natriumcarbonat zum Nachweis von Fetten, vegetabilischen Wachsen und Paraffinen.

Erste Probe. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist leicht in folgender Weise ausführbar.

Man schneidet ein Stück Wachs von der Gröfse eines Eies heraus, bringt es in ein Glas, welches Alkohol von etwa 33 p. c. enthält, schüttelt lebhaft, um die anhaftenden Blasen zu beseitigen und mischt soviel Wasser, resp. Alkohol hinzu, dafs das Wachs in der gemischten Flüssigkeit gerade schwebt. Letztere wird dann mittels eines Alkoholometers geprüft und dadurch das spezifische Gewicht bestimmt, welches mit dem des Wachses übereinstimmen mufs.

Zweite Probe. In einen Ballon von 250 ccm Inhalt bringt man 10 g des zu untersuchenden Wachses und 100 ccm destilliertes Wasser und kocht einige Minuten lang unter öfterem Umschütteln. Etwa vorhandene Mineralsubstanzen findet man nach dem Abkühlen und dem Erstarren des Wachses am Boden des Gefäfses. Die Flüssigkeit mufs klar und farblos geblieben sein; ist sie gelb gefärbt, so deutet dies auf eine Färbung mit Curcuma hin. Man überzeugt sich davon durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Stärke wird durch Jodlösung nachgewiesen.

Dritte Probe. In einen Ballon von 100 ccm Inhalt bringt man 2 g Wachs, 40 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Natriumcarbonat und kocht vier bis fünf Minuten lang. Hierauf nimmt man ohne jede Erschütterung den Ballon vom Feuer. Bei dieser Arbeit mufs man sorgfältig vermeiden, den Ballon zu bewegen. Nach dem Erkalten beobachtet man den Inhalt. Es sind zwei Fälle möglich:

Erstens: Es haben sich zwei Schichten gebildet; eine obere von ungefähr 3 mm Dicke und eine untere klare Flüssigkeit, welche je nach der Farbe des Wachses mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt erscheint. In diesem Falle ist das Wachs rein, wenn sein spezifisches Gewicht zwischen 0,961 und 0,963 beträgt, dagegen mit Paraffin oder mit mineralischem Wachs verfälscht, wenn das spezifische Gewicht unter 0,960 ist.

Zweitens: Der ganze Inhalt des Ballons bildet einen mehr oder weniger dicken Brei. In diesem Falle enthält das Wachs eine oder mehrere von den folgenden Sudstanzen: Harz, Seife, Stearin, Stearinsäure, vegetabilisches Wachs.

Auf Grund dieser drei Proben läfst sich jede Verfälschung nachweisen. Wenn man z. B. ein mit Paraffin verfälschtes Wachs hat, dem man, um das geringe spezifische Gewicht auszugleichen, eine andere, spezifisch schwerere Substanz, z. B. vegetabilisches Wachs, zugesetzt hat, so beweist die Dichteprobe nichts, weil sie ein normales Resultat ergiebt. Die dritte Probe dagegen läfst die Verfälschungen erkennen. (Journ. Pharm. Chim. [6] **13.** 27—29. 1. Januar).

Otto N. Witt, *Versuch einer qualitativen Analyse der im Handel vorkommenden Farbstoffe* (Chem. Ind. **9.** 1—7. Oktober 1885. Berlin.)

8. Technische Chemie.

Thomas Turner, *Einflufs des Siliciums auf die Eigenschaften des Gufseisens. 2. Teil* (Journ. Chem. Soc. **47.** 902—917) und *3. Teil* (Fortsetzung von **86.** 107 und **85.** 925). (Chem. N. **53.** 54. 29. [21.] Januar, London Chem. Soc.)

Ch. Ordonneau, *Über die Zusammensetzung der Weinbranntweine* (C. r. **102.** 217 bis 219. [25.*] Januar.)

G. Lunge und **L. Landolt,** *Über Chlorozon* (vgl. **86.** 55). Die Differenzen, welche zwischen den von Storch und den Verfassern bei der Analyse des Chlorozons gefundenen Zahlen vorhanden sind, finden in dem Umstande ihre Erklärung, dafs es ein

„saures" und ein „alkalisches" Chlorozon giebt, und dafs die Verfasser das erstere, STORCH augenscheinlich das letztere in Händen hatte (STORCH, Ber. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 1885. 102). Verfasser beschreiben die Methode, deren sie sich bei der Analyse der Bleichpräparate bedienten. Die *Bestimmung des bleichenden Chlors*, also von freier HOCl oder von NaOCl, geschah, wie üblich, durch Titrieren mit Natriumarsenik nach PÉROT, wobei aber nicht etwa mit Jodlösung zurücktitriert, sondern der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln ermittelt wird (unter Anwendung von trockenem Jodkaliumstärkepapier). Hierbei wird ganz scharf und genau alles HOCl und NaOCl in NaCl übergeführt; es ist also ganz unnötig, sich mit anderen Reduktionsmitteln, wie Natriumamalgam, Zinkstaub etc., abzumühen (mit Zinkstaub wurde eine ganz ungenügende Reduktion erzielt); obendrein besitzt man in dem nun vorhandenen Natriumarsenat einen ganz ausgezeichneten, das Kaliumchromat noch übertreffenden Indikator für die nächste Operation, nämlich für die *Bestimmung des gesamten als Hypochlorit und Chlorid vorkommenden Chlors*. Ein Theil der bei der vorigen Titrierung erhaltenen Flüssigkeit wird mit Zehntelnormalsilbernitrat titriert, bis die rotbraune Farbe des Silberarsenats auftritt. Ein anderer Teil der bei der ersten Bestimmung erhaltenen Flüssigkeit, welche kein Hypochlorit, dagegen noch alles Chlorat enthält, dient zur Bestimmung des letzteren. Die Lösung wird im Ventilkolben mit einer stark sauren Eisenvitriollösung gekocht, deren Chamäleonwert bestimmt wird, und nach dem Erkalten mit Chamäleon zurücktitriert (LUNGE, Sodaindustrie, Bd. 2. 893). Das Gesamtchlor ergiebt sich durch Addition des bei der ersten und zweiten Bestimmung gefundenen Chlors. (Chem. Ind. **9**. 7.)

H. Müller, *Darstellung von substituierten Benzaldehyden und von substituiertem Indigo.* Es ist die Darstellung von Metachlorbenzaldehyd, Siedepunkt 210—213°, von Dichlorbenzaldehyd, Siedepunkt 240—243°, und von Metabrombenzaldehyd, Siedepunkt 233 bis 236°, durch direktes Chlorieren, bezw. Bromieren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium, Bromzink und von Metallchloriden, wie Eisenchlorid, Chloraluminium, Quecksilberchlorid, beschrieben. Der Metachlorbenzaldehyd und Metabrombenzaldehyd werden durch Nitrieren in je zwei Metachlororthonitrobenzaldehyde (Schmelzpunkt 78° und ölig) und in zwei Metabromorthonitrobenzaldehyde (Schmelzpunkt 73—74° und ölig) verwandelt. Diese werden in Chlorindigo, bezw. Bromindigo nach Methoden übergeführt, wie solche in Patent Nr. 19768 geschützt sind. Der Dichlorbenzaldehyd giebt beim Nitrieren einen Dichlororthonitrobenzaldehyd, welcher wesentlich mit dem in Patent Nr. 32238 beschriebenen übereinstimmt und nach dem dort geschützten Verfahren einen chlorierten Indigo giebt. (Zusatzpatent zu 1885. 925).

Aimé Witz, *Über den Wärmewert des Leuchtgases.* Da voraussichtlich die Hauptverwertung des Leuchtgases sich in der Zukunft immer mehr den Heizzwecken und der Erzeugung von Triebkräften zuwenden wird, hat die Ermittelung des Wärmewertes dieses Gases neben der wissenschaftlichen eine eminent praktische Bedeutung. Gleichwohl sind hierüber noch wenig Untersuchungen nach exakten wissenschaftlichen Methoden ausgeführt, und die bisherigen Angaben stützten sich vorzugsweise auf theoretische Berechnungen aus den Verbrennungsprodukten. Vf. hat nun jüngst den Wärmewert von Leuchtgas bestimmt und bediente sich hierzu der kalorimetrischen Methode, aber das Gas wurde im Kalorimeter nicht verbrannt, sondern, nach dem Vorgange BERTHELOT's, verpufft und die dabei entwickelte Wärme im Kalorimeter gemessen. Die Resultate, zu denen diese Untersuchung geführt, waren:

Der durchschnittliche Wärmewert des gut gereinigten Leuchtgases bei konstantem Volum beträgt etwa 5200 cal pro Kubikmeter, bei 0° und 760 mm, wenn das gebildete Wasser vollständig kondensiert worden. Dieser Mittelwert ist aus einer grofsen Zahl von Versuchen gewonnen, die unter den verschiedensten Bedingungen, an verschiedenen Tagen und Stunden, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und mit Produkten mehrerer Fabriken angestellt worden. Die bisher angenommene Zahl von 6000 cal war somit um 15 p. c. zu hoch, was bei Berechnung der Gasmotoren berücksichtigt werden mufs.

Der Wärmewert des Gases ein und derselben Fabrik kann im Laufe eines Jahres von 4719 bis zu 5425 cal schwanken; so sehr schwankt das Gas nicht von einer Fabrik zur anderen, wenn man die Mittel einer hinreichenden Zahl von Versuchen vergleicht. Der Einflufs der Temperatur und des äufseren Druckes sind nicht merklich.

Die zur Reinigung des Leuchtgases notwendigen Operationen schaden dem Heizeffekt des Gases und können denselben um 5 p. c. herabdrücken. Das Gas der letzten Stunde der Destillation ist weniger reich als das der ersten Stunde, entgegen der gewöhnlichen Annahme. In Berührung mit Wasser verliert es nichts von seiner Heizkraft.

Bei der Verdünnung mit Sauerstoff verliert das Leuchtgas an Wärmewert, je nachdem es mit 1,25 oder 11 Volumen reinen Sauerstoff verdünnt ist, sinkt die Verbrennungs-

wärme um 9,5 p. c. Wurde es mit Luft verdünnt, so war diese Wirkung nicht erkennbar, und die Verbrennungswärme war mit 6 und 10 Volumen Luft dieselbe. Den Grund dieser paradoxen Erscheinung muſs man in sekundären, exothermischen Wirkungen des elektrischen Funkens suchen. (Ann. Chim. Phys. [6] **6.** 256—288; Ntf. **18.** 462).

Kleine Mitteilungen.

Brünieren von Gewehrläufen. Rauchende Salpetersäure 2,0, destilliertes Wasser 98,0, dann salpetersaures Silber 1,0, destilliertes Wasser 99,0. Den gut abgeschmirgelten Gewehrlauf streicht man, nach den Mitteilungen der „Pharm. Zentralhalle", so oft unter jedesmaligem vorherigen Trocknen im kühlen Raume und Behandeln mit der Stahlbürste mit der ersten Flüssigkeit an, bis eine hübsche Oxydschicht vorhanden ist. Man reinigt nun gut mit der Drahtbürste und bestreicht unter jedesmaligem Belichten so oft mit der zweiten Lösung, bis der Lauf hübsch dunkel ist, um schlieſslich mit Leinölfirnis einzureiben. Soll bei damaszierten Läufen das Gefüge scharf hervortreten, so werden nach der Brünierung die Läufe mit dem Ölsteine abgeschliffen, so daſs die Felder blank erscheinen. Selbstverständlich läſst sich dies Verfahren auch für andere Gegenstände aus Stahl oder Eisen anwenden. (N. Erfind. und Erfahr. 1885.)

Desinfektion mit salpetriger Säure, nach G. Langbein. Durch Desinfektion mit aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure hergestellter salpetriger Säure können völlig desinfizierte Abfäll-, Kanalwässer und dergl. mit hohem Gehalt an Stickstoff in unmittelbar aufnehmbarer Form, nämlich an salpetersaurem Ammoniak, resp. salpetersaurem Natron erzielt werden, ohne daſs dadurch Sinkstoffe sich bilden, welche lästige Verstopfungen der Kanäle oder Wasserläufe hervorrufen. (D. P.)

Buntfeuermasse, von Karl Schmidt. Eine Mischung von 100 Teilen flüssigem Kollodium mit 1—10 Teilen Magnesiumstaub und 3 Teilen chlorsaurem Barium oder chlorsaurem Strontium werden auf glatte Flächen gegossen. Die nach dem Verdunsten des Äthers verbleibenden dünnen Blättchen werden entweder unmittelbar als Leuchtkörper verwendet oder zuvor gemahlen. Das hierdurch entstandene Pulver wird in Formen gepreſst und für bengalische Flammen und Leuchtkugeln benutzt. (D. P.)

Inhalt: v. Asbóth, A., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 161. — Bailey, G. H., Trennung und Bestimmung des Zirkons 172. — Beilby, G. T., Reinigung von Paraffinöl 168. — Brünieren von Gewehrläufen 176. — Brunnemann, C., Bestimm. der Phosphorsäure in Thomasschlacken 170. — Cazeneuve, P., Nachw. von Teerfarbstoffen in Wein 172. — Chautard, P., Nachw. von Aceton 173. — Clarency, A., Verfälschung des Bienenwachses 174. — Dyer, B., Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten 172. — Eliasberg, S., Trennung des Zinks vom Kadmium durch Elektrolyse 172. — Engel, R., Neues Reagens für schwache Säuren 169. — Henry, L., Monochlorbutylverbindungen 168. — Joulie, H., Best. der Phosphorsäure in Handelsprodukten 171. — Langbein, G., Desinfizieren mit salpetriger Säure 176. — Lunge, G. und L. Landolt, Chlorozon 174. — Meyer, L., Eisenchlorid als Jodüberträger 167. — Müller, H., Darst. von substituierten Benzaldehyden 175. — Ordonneau, Ch., Weinbranntwein 174. — Scheufelen, A., Eisenverbindungen als Bromüberträger 166. — Schmidt, K., Buntfeuermasse 176. — Turner, Th., Einfl. des Siliciums auf die Eigenschaften des Guſseisens 174. — Werner, E. A., Nachw. von Thallium 171. — Witt, O. N., Qualitative Analyse von Farbstoffen 174. — Witz, A., Wärmewert des Leuchtgases 175.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 12 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches Central-Blatt.** 10. März 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Über die chemische Neutralität der Salze und über die Anwendung von Farbstoffen bei der Bestimmung von Säuren.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6.** 506—508. C.-Bl. 1885. 216.)

Berthelot und **Werner**, *Bromsubstitutionsprodukte der mehratomigen Phenole.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7.** 117—28; C.-Bl. 1885. 292.)

Berthelot und **Werner**, *Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der mehratomigen Phenole.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7.** 103 bis 117; C.-Bl. 1885. 261.)

A. Joly, *Thermische Untersuchungen über die Unterphosphorsäure.* Der Vf. hat die thermischen Eigenschaften der beiden Unterphosphorsäurehydrate mit denen der verschiedenen Phosphor- und Arsensäurehydrate verglichen.

1. *Unterphosphorsäuretetrahydrat,* $PO_4.4HO$. Die Lösungswärme des festen Hydrats wurde durch Auflösung der wohlgetrockneten Krystalle in einem bekannten Gewichte Wasser ($350H_2O_2$) auf 1 Äq. Säure bestimmt. Drei Versuche bei 10 und 11° ergaben im Mittel — 1,10 cal. Löst man in einem gleichen Gewichte Wasser das bei 65° geschmolzene und im überschmolzenen Zustande erhaltene Hydrat, so erhält man bei + 11°: + 3,3 cal. Die Erstarrungswärme bei + 11° ist also + 4,4 cal.

2. *Normale Unterphosphorsäure,* $PO_4.2HO$. Die Lösungswärme dieses krystallisierten Hydrates in $250H_2O_2$ bei 11° beträgt 3,85 cal, welches für die Reaktion:

$$PO_4.2HO \text{ fest} + 2HO \text{ fest} = PO_4.4HO \text{ fest}$$

eine Wärmeentwicklung von + 3,5 cal giebt.

In seiner letzten Mitteilung (S. 134) hat der Vf. angegeben, daſs die normale Unterphosphorsäure bei 55° schmilzt und sich bei etwas höherer Temperatur in ein Gemenge von Metaphosphorsäure und phosphoriger Säure, zersetzt. Die Säure, mit welcher diese ersten Versuche ausgeführt worden sind, muſs etwas feucht gewesen sein, denn indem man den Versuch von neuem mit einer Probe, welche vierzehn Tage lang auf einer Platte von porösem Porzellan im Vakuum über Schwefelsäure gestanden hatte, wiederholte, trat bei 55° keine Schmelzung ein; bei 70° wurde die Säure plötzlich flüssig, und in einigen Sekunden stieg das Thermometer um 14°. Die hierdurch erhaltene sirupartige und unkrystallisierbare Säure besaſs die reduzierenden Eigenschaften der phosphorigen Säure und enthielt überdies eine andere Phosphorsäure, welche nur m-Phosphorsäure sein konnte. Der Vf. ist mit der Untersuchung dieser Umwandlung noch nicht zu Ende.

3. *Sättigung der gelösten Unterphosphorsäure durch Natron.* Es wurden steigende Volume einer Alkalilösung (1 Äq. = 4 l) mit folgenden Lösungen vermischt:

a. Verdünnte Lösungen der Säure, erhalten durch Auflösen eines bekannten Gewichts krystallisierter Säure ($PO_4.4HO$ = 99) in einer Verdünnung von 1 Äq.:6 l).

b. Eine verdünnte Lösung von Mononatriumhypophosphat, $PO_6NaH + 6HO = 157$, welche 1 Äq. Salz in 10 l Wasser enthielt.

Folgende Zahlen sind bei 10—11° erhalten worden:

PO_6H_2 (1 Äq. = 6 l)	+ $^1/_2$NaO	(1 Äq. = 4 l)	+ 7,57 cal
„	+ 1 NaO	„	+ 15,05 „
„	+ $^3/_2$NaO	„	+ 21,33 „
PO_6NaH (1 Ä. = 10 l)	+ $^1/_2$NaO	(1 Äq. = 4 l)	+ 6,34 „
„	+ 1 NaO	„	+ 12,06 „
„	+ 2 NaO	„	+ 12,58 „

Kombiniert man diese zwei Reihen von Zahlen, welche die Mittelwerte mehrerer übereinstimmender Versuchsreihen sind, so erhält man:

PO_6H_2 + $^1/_2$NaO . . .	7,57	Erstes NaO . . .	15,05	Erstes $^1/_2$NaO . . .	7,57
„ + 1 NaO . . .	15,05			Zweites $^1/_2$NaO . . .	7,48.
„ + $^3/_2$NaO . . .	21,36	Zweites NaO . . .	12,06	Erstes $^1/_2$NaO . . .	6,31
„ + 2 NaO . . .	27,11			Zweites $^1/_2$NaO . . .	5,75.
„ + 3 NaO . . .	27,65	Drittes NaO . . .	0,54.		

Hieraus ergiebt sich, daſs die Unterphosphorsäure zweibasisch ist, obwohl sich die Einwirkung des Natrons noch über das zweite Äquivalent hinaus erstreckt; letzteres erklärt sich aus der Unbeständigkeit des Dinatriumsalzes. Auſserdem sieht man, daſs, wie bei den übrigen Säuren des Phosphors und Arsens (Graham, Berthelot, Thomsen) die Wärmeentwicklung vom ersten Äquivalent Natron (15,05) zum zweiten (12,06) abnimmt.

Die Sättigungswärmen der Unterphosphorsäure gegen Natron stehen denen sehr nahe, welche für die übrigen Sauerstoffverbindungen des Phosphors und des Arsens gefunden worden sind. Die Versuche von Berthelot und Luginin (Ann. Chim. Phys. [5.] **8**. 23) und von Thomsen (Thermochemische Untersuchungen I. 201) sind bei 16°, resp. 20° ausgeführt worden; würde man die obigen Versuche ebenfalls bei der gleichen Temperatur wiederholen, so würde man sicher eine etwas geringere Wärmemenge erhalten, und dadurch würden die obigen Zahlen den folgenden noch näher kommen:

	PO_6H	PO_7H_2	PO_8H_3		PO_6H_3	AsO_8H_3
	cal	cal	cal	cal	cal	cal
$^1/_2$NaO . . .	7,1	7,2	7,4	7,3	7,4	7,4
1 NaO	14,5	14,3	14,7	14,8	14,8	14,9
2 NaO	16,4	26,4	26,5	27,1	28,4	27,6
3 NaO	16,5	27,2	33,8	34,0	28,9	35,9
4 NaO	—	—	34,5	—	—	—
6 NaO	—	—	35,7	3,0	—	37,4.

In einer nächsten Arbeit wird der Vf. seine Resultate über die Sättigung der Unterphosphorsäure durch Baryt, Manganoxyd und Silberoxyd mitteilen. (C. r. **102**. 259 bis 262. [1.*] Februar.)

3. Anorganische Chemie.

J. Taylor, *Bereitung von Chlorgas.* Dieselbe beruht darauf, daſs Salzsäure durch starke Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt wird. Die beiden letzteren Säuren können wiedergewonnen werden. (Engl. Pat. 13025 vom 9. Okt. 1884. Chem. Ind. **9**. 11.)

H. Moissan, *Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf das Phosphortrifluorid.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6**. 468—75; C.-Bl. 1885. 501.)

H. Moissan, *Über die Darstellung und Eigenschaften des Phosphortrifluorids.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6**. 433—68; C.-Bl. 1885. 196.)

Berthelot, *Über das Phosphortrifluorid.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6**. 357; C.-Bl. 1885. 196.)

A. Ditte, *Einwirkung von Antimonsulfür auf Schwefelkalium.* Behandelt man wasserhaltiges Antimonsulfür mit einer konzentrierten Lösung von Kaliummonosulfid, so löst sich jenes darin zum groſsen Teile auf, und man erhält eine Flüssigkeit, welche, mit überschüssigem Schwefelkalium abgedampft, groſse Krystalle abscheidet. Diese sind

oktaedrisch, durchscheinend, schwach gelblich gefärbt und haben die Formel $2KS.SbS_3$. Durch kaltes Wasser werden sie unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages zersetzt.

Sättigt man eine wenig konzentrierte Lösung von Schwefelkalium mit Antimonsulfür, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher sich das Doppelsulfür $2KS.SbS_3$ nicht mehr bilden kann, welche aber eine an alkalischem Sulfür weniger reiche, in Wasser wenig lösliche Verbindung enthält. Wird die Lösung im Vakuum eingedampft, so scheiden sich bald kleine hellrote, durchsichtige, prismatische Krystalle ab, welche an beiden Enden pyramidenförmig zugespitzt sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $2SbS_3.KS.3HO$. Dieses Doppelsulfür wird im Lichte leicht verändert.

Schmilzt man ein Gemenge von Antimonsulfür, Kaliumcarbonat und Schwefel in passenden Verhältnissen, so erhält man eine Masse, welche, wenn sie nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen wird, rote, durchsichtige Krystalle von der Formel $KS.SbS_3$ giebt; diese werden durch Wasser unter Bildung von orangegelbem Antimonsulfid zersetzt.

Ehe die erwähnten Doppelsulfide entstehen, wirkt das Schwefelkalium auf das Schwefelantimon in eigentümlicher Weise verändernd ein. Hat man orangegelbes Sulfür in Wasser suspendiert und setzt einige Tropfen Schwefelkalium hinzu, so ändert sich die Farbe des ersteren allmählich, und nach einigen Augenblicken erstarrt alles zu einer kompakten Gallerte. Diese besitzt das Aussehen einer dunkelbraunroten, leberfarbigen Masse, ist löslich in überschüssigem Alkali und giebt damit eine hellgelbe Flüssigkeit. Setzt man nur eine Spur von Schwefelkalium hinzu, so mufs man mehrere Minuten warten, bevor man den Beginn der Umwandlung bewirkt, und erst nach einigen Stunden erstarrt die Masse zu einer kaum zusammenhängenden Gallerte, wegen der geringen Menge gelösten und durch das alkalische Sulfid modifizierten Metallsulfids.

Die durch überschüssiges Antimonsulfür gebildete und filtrierte Lösung ist eine hellgelbe, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. Durch einen Überschufs des letzteren färbt sie sich mehr oder weniger dunkelrot, und nach einiger Zeit erstarrt sie zu einer durchsichtigen Gallerte, deren Farbe zwischen rötlichgelb und karminrot wechselt, je nachdem weniger oder mehr Metallsulfid gelöst war. Diese Umwandlung tritt niemals ein, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkalium dargestellt war.

Suspendiert man orangegelbes Antimonsulfür in Wasser und setzt einige Tropfen Schwefelkalium hinzu, so erstarrt die Masse in einem Augenblicke zu einem weichen Brei, ohne ihre Farbe sichtlich zu ändern, später wird sie rot. Man setzt nun Schwefelkalium hinzu, um den gröfseren Teil des Antimonsulfürs zu lösen, schüttelt lebhaft um, filtriert und teilt die hellgelbe Lösung in vier Teile. Der erste Teil wird in einer geschlossenen Röhre aufbewahrt und bleibt darin unverändert; der zweite, an der Luft aufbewahrt, giebt allmählich einen Absatz von orangeroten feinen Nadeln des Sulfids, $2SbS_3.KS$, welches sich in dem Mafse bildet, wie der Sauerstoff das Schwefelkalium zersetzt. Der dritte Teil wird mit dem acht- bis zehnfachen Volum Wasser verdünnt; er färbt sich nach einigen Sekunden dunkelstachelbeerrot und erstarrt. Der vierte Teil, mit einem Tropfen Schwefelkalium versetzt und dann mit dem acht- bis zehnfachen Volum Wasser verdünnt, färbt sich selbst nach mehreren Tagen nicht, wenn er in einem geschlossenen Gefäfs aufbewahrt wird. An der Luft aber tritt infolge der Einwirkung des Sauerstoffes auf das überschüssige Schwefelkalium bald an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Rotfärbung ein, welche sich langsam durch die ganze Masse fortpflanzt, bis letztere gelatiniert.

Die mit Antimonsulfür gesättigte und mit einigen Tropfen Schwefelkalium versetzte Lösung, welche mit Wasser verdünnt werden kann, ohne sich zu färben, giebt beim langsamen Verdampfen an der Luft Krystalle von $2SbS_3.KS.3HO$, welche bald getrennt, bald haufenförmig gruppiert sind. Wenn infolge der Verdunstung die Mutterlauge reich an Schwefelkalium ist, so entstehen Krystalle des Doppelsalzes $2KS.SbS_3$.

Wie sich aus diesen Versuchen ergiebt, kann durch Einwirkung von Schwefelkalium auf Antimonsulfür letzteres in den kolloidalen Zustand übergehen.

Wenn man wasserhaltiges Antimonsulfür in eine kalte, konzentrierte Lösung von mit Schwefel gesättigtem Schwefelkalium bringt, so löst sich jenes, und an seiner Stelle scheiden sich gelbe Flocken ab, welche man für Antimonsulfid halten könnte; sie sind aber in der That nichts anderes, als Schwefel, welcher sich in dem Moment abscheidet, sobald die Flüssigkeit eine rote Farbe annimmt. Das Antimonsulfür zersetzt das alkalische Supersulfid, indem es mit dem Kaliummonosulfid ein Doppelsalz bildet. Damit diese Reaktion exothermisch sei, genügt es, dafs die Bildungswärme des entstehenden Doppelsulfides gröfser als die Wärmemenge ist, welche bei der Verbindung von S_3 mit KS zu Persulfid auftritt; nun ist letztere nach Sabatier 6,2 cal für das feste und nur 2,6 cal für das gelöste Persulfid. (C. r. **102**. 168—70. [18.*] Januar.)

A. Ditte, *Über einige Eigenschaften des Antimonsulfürs.* Die von dem Vf. in seiner letzten Abhandlung (S. 178) beschriebenen Doppelsulfide von Kalium und Antimon können auch mit wasserfreiem Antimonsulfür entstehen; wird dieses mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelkalium zusammengebracht, so gesteht es zu einer kompakten Masse. Schüttelt man, um die Erstarrung zu verhüten, so steigt die Temperatur bedeutend, sobald sich eine gröfsere Menge Sulfür gelöst hat; beim Abkühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer rötlichgelben, lichtempfindlichen Masse, welche aus einem Haufwerk von Nadeln der Verbindung $KS.2SbS_3$ besteht. Eine mäfsig konzentrierte und filtrierte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen zuerst Doppelpyramiden dieses Doppelsalzes und dann, wenn sich die Flüssigkeit mehr mit dem alkalischen Salze beladet, Krystalle des Doppelsulfürs $2KS.SbS_3$.

Das gefällte orangegelbe Antimonsulfür löst sich in der Kälte in hinreichend konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher die Flüssigkeit sättigt. Zwischen dem Antimonchlorür und dem Schwefelwasserstoff einerseits und dem Antimonsulfür und Chlorwasserstoff andererseits treten reziproke Reaktionen ein, welche zur Entwicklung von Chlorosulfüren, Chlorhydraten etc. dienen. Diese sind bereits von Berthelot studiert worden. Ein bestimmter Gleichgewichtszustand stellt sich dann zwischen diesen Körpern her, ist aber, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, oder wenn man sie mit Wasser verdünnt, wieder aufgehoben. Aus dieser Flüssigkeit bildet sich dann ein orangegelber Niederschlag.

Arbeitet man in der Wärme, so treten analoge Erscheinungen ein, doch sind die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure leichter dissociierbar, und der Schwefel löst sich in um so geringerer Menge, je höher die Temperatur ist; die Menge dieses Gases, welche sich am Gleichgewichtszustande beteiligt, nimmt also mit der Steigerung der Temperatur ab. Die Chlorwasserstoffsäure strebt indes, das Sulfür zu zersetzen, und der Schwefelwasserstoff dasselbe wieder zu bilden, allein es tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Temperaturbedingungen derart werden, dafs das Hydrat des Sulfürs nicht mehr entstehen kann, und dann krystallisiert das wasserfreie Sulfür aus.

Auch wenn man das frisch gefällte, orangegelbe Antimonsulfür mit verdünnter Salzsäure erhitzt, beobachtet man zuerst nur einen langsamen Angriff des Sulfürs unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; in dem Mafse, wie das Wasser verdampft, und die Flüssigkeit sich konzentriert, wird der Angriff stärker, und bald giebt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das gelöste Antimonchlorür Veranlassung zur Bildung einiger Krystalle von wasserfreiem Sulfür, welche leicht durch ihre Farbe zu unterscheiden sind.

Setzt man das Sieden fort, so konzentriert sich die Flüssigkeit, die Bedingungen des Gleichgewichts ändern sich in jedem Moment, und das wasserhaltige Sulfür, welches weniger beständig ist, als das wasserfreie, wird durch die Salzsäure vorzugsweise angegriffen, während die umgekehrte Reaktion nur noch wasserfreies Sulfür giebt; nach einigen Augenblicken verändert sich dann der orangegelbe Niederschlag in eine glänzende, stahlgraue Masse, welche aus kleinen prismatischen, wasserfreien, metallisch glänzenden Krystallen besteht.

Die Bildung dieser Krystalle in der siedenden Flüssigkeit beginnt, wenn letztere im Liter ungefähr 54 g wasserfreie Salzsäure enthält, von welcher übrigens ein Teil bereits als Antimonchlorür vorhanden ist. Bromwasserstoff giebt ein ähnliches Resultat.

Erhitzt man orangegelbes Antimonsulfür mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt erst, wenn letztere durch fortgesetztes Sieden hinreichend konzentriert ist, eine geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, während sich zugleich die von Peligot beschriebenen Sulfate zu bilden beginnen; da aber der in der Flüssigkeit gelöste Schwefelwasserstoff auf letztere unter Bildung von Antimonsulfür einwirken kann, so stellt sich zwischen beiden Körpern ein Gleichgewicht her, wie bei der Salzsäure. Dieser Gleichgewichtszustand ändert sich kontinuierlich, je länger man das Sieden fortsetzt. Wasserfreies Antimonsulfür bildet sich, wie im vorhergehenden Falle und aus denselben Gründen, und bald ist alles orangegelbes Sulfür verschwunden und in metallischglänzende Nadeln umgewandelt.

Das spezifische Gewicht des wasserfreien Antimonsulfürs erleidet einige Veränderungen, welche von den verschiedenen Methoden seiner Bereitung abhängen. Das natürliche Schwefelantimon, welches übrigens nicht rein ist, hat das spez. Gew. 4,6—4,7. Das geschmolzene, durch direkte Verbindung von Metall und Schwefel dargestellte: 4,892, und das auf nassem Wege erhaltene: 5,012. Berechnet man das spezifische Gewicht aus den mittleren Dichten des Antimons (6,72) und des Schwefels (1,97 und 2,07), so erhält man die Zahlen 3,982 und 4,095. Die Verbindung des Schwefels mit dem Antimon ist also von einer beträchtlichen Kontraktion begleitet; dies steht übrigens im Einklange mit der stark exothermischen Natur dieses Sulfürs, welches sich nach den Bestimmungen von Berthelot aus den Elementen unter Entwicklung von 17 cal bildet.

Nach FUCHS giebt das geschmolzene und in Wasser ausgegossene Antimonsulfür eine amorphe Masse, welche härter als das krystallisierte Sulfür ist und das spez. Gew. 4,15 hat; diese Substanz soll beim Zerreiben ein orangerotes Pulver geben. Der Vf. hat eine solche Verbindung nicht herstellen können, vielmehr besaſs das so dargestellte Produkt das metallische Ansehen des gewöhnlichen Antimonsulfürs und gab wie dieses beim Zerreiben ein fast schwarzes Pulver; indes ist sein spezifisches Gewicht geringer, nämlich 4,494—4,593.

Was das orange Sulfür betrifft, so hat es der Vf. nicht frei von Wasser herstellen können. Der orange Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff auf Antimonlösungen entsteht, ist wasserhaltig; er hält selbst nach mehrtägigem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure noch Wasser zurück, und seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $SbS_3.2HO$; erhitzt man ihn über 100°, so entwickelt sich das Wasser, und wasserfreies Sulfür bleibt zurück; letzteres ändert aber zugleich seine Farbe und gewinnt das graue metallische Aussehen des auf anderem Wege erhaltenen wasserfreien Sulfürs. (C. r. **102.** 212—14. [25.*] Januar.)

Frank L. Teed, *Über Kaliumchlorat.* In einer früheren Arbeit hat der Vf. die Ansicht ausgesprochen, daſs das Kaliumchlorat durch Wärme nach der Gleichung:

$$10KClO_3 = 6KClO_4 + 4KCl + 3O_2$$

zersetzt wird. Er hat seine Versuche fortgesetzt und gefunden, daſs bei sehr vorsichtigem Erhitzen die Zersetzung nach der Gleichung:

$$22KClO_3 = 14KClO_4 + 8KCl + 5O_2$$

erfolgt. Bei den meisten Versuchen lag die Zersetzung zwischen den durch diese beiden Gleichungen angegebenen Grenzen.

Versuche über die Zersetzung des Kaliumperchlorats durch Hitze ergaben, daſs im Anfange Kaliumchlorat gebildet wird, daſs dieses aber wieder verschwindet, lange bevor die Zersetzung des Perchlorats vollendet ist. Wird das Perchlorat mit Mangandioxyd erhitzt, so zersetzt es sich ohne Bildung von Chlorat. (Chem. N. **53.** 56. 29. [21.] Jan. London Chem. Soc.)

Carter N. Draper, *Unlöslichkeit von Bariumchlorid bei Gegenwart von Lithiumchlorid.* Als der Vf. einige Proben käufliches Lithiumcarbonat auf Schwefelsäure prüfen wollte, beobachtete er auf Zusatz von Bariumchlorid zu der neutralen Lösung des Chlorids die Entstehung eines reichlichen krystallinischen Niederschlages. Eine Prüfung ergab, daſs derselbe nichts anderes als Bariumchlorid war; dasselbe ist, wie sich herausgestellt hat, in einer konzentrierten Lösung von Lithiumchlorid unlöslich. (Chem. N. **53.** 52. 29. [21.] Jan. London Chem. Soc.)

Victor Jodin, *Untersuchungen über das Chlorophyll.* Nach einer neueren Untersuchung von REGNARD vermag das Chlorophyll das SCHÜTZENBERG'sche Reagens im Lichte zu oxydieren. Hieraus schlieſst er, daſs die Funktion des Chlorophylls, d. h. die Eigenschaft desselben, in der grünen Pflanze die Kohlensäure unter dem Einfluſs des Lichtes zu zersetzen, rein chemischer Natur ist und sich auch noch bei Ausschluſs aller physiologischen Bedingungen vollzieht. Mit bezug hierauf erinnert der Vf. an ältere Versuche, welche er schon vor langer Zeit in FREMY's Laboratorium ausgeführt hat. Seine Methode bestand darin, bei dem Chlorophyll eine physiologische Bedingung nach der anderen zu unterdrücken, dabei aber zugleich die anatomische und chemische Integrität des Blattes zu reservieren, um festzustellen, bis zu welchem Grade die Chlorophyllfunktion diesen Einflüssen widersteht. Als das einfachste Mittel erschien zunächst die Austrocknung. Die getrockneten Blätter wurden, nachdem sie zuvor in Wasser eingetaucht waren, dem Lichte ausgesetzt, und es zeigte sich, daſs hierdurch die Chlorophyllfunktion gänzlich zerstört war. Gleichzeitig konstatierte auch BOUSSINGAULT, daſs ein Blatt, welches durch 75stündiges Verweilen in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff asphyxiert war, seine Chlorophyllfunktion verloren hatte.

Weitere Versuche wurden mit Gramineen ausgeführt, deren Blätter man in geschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzte. Einige dieser Röhren wurden im Dunkeln aufbewahrt, die anderen in das Licht gesetzt. Die Blätter in jenen änderten ihre Färbung nicht und übten auch keinen Einfluſs auf die eingeschlossene Luft; sie hatten also in der Tat ihre Respirationsfähigkeit vollkommen verloren. Die dem Lichte ausgesetzten Blätter entfärbten sich und absorbierten zugleich den gröſsten Teil des Sauerstoffs in der Röhre unter Bildung von etwas Kohlensäure. Dieses Resultat zeigt, daſs nach Zerstörung der physiologischen Integrität des Chlorophylls das Licht darauf nur zerstörend einwirkt, indem es eine Oxydation veranlaſst.

Es bliebe nun noch übrig, zu beweisen, dafs die photochemische Oxydation, die durch diese Versuche klargestellt war, wirklich das Chlorophyll betraf und nicht etwa andere nähere Bestandteile des Blattes, wie z. B. die Gerbstoffe, für welche schon ein ähnliches Verhalten beobachtet worden war; nachdem die Elemente des Chlorophylls (Xanthophyll, Phyllocyansäure etc. nach FREMY) nach den damals bekannten Methoden isoliert waren, konstatierte der Vf., dafs das Chlorophyll oder auch seine Elemente in alkoholischer oder in wässeriger alkalischer Lösung im Dunkeln unverändert blieben, im Lichte aber Sauerstoff begierig absorbierten und 1 Volum Kohlensäure entwickelten, welche etwa $^1/_{10}$ des absorbierten Sauerstoffs entsprach.

Nach diesen Resultaten ist also das Chlorophyll eine photochemische, oxydierbare Substanz, sobald es seinen physiologischen Zustand verloren hat; es fragte sich nun, durch welche Mitwirkung äufserer Energien es seine umgekehrte Funktion, nämlich die Fähigkeit, die Kohlensäure zu reduzieren, wieder erlangen kann. Die ersten Versuche des Vf. gingen dahin, das Chlorophyll oder seine Elemente mit gewissen Pflanzensubstanzen, wie z. B. Zucker, Gerbstoff, Öl etc. zu associieren und den Einflufs zu studieren, welchen letztere auf die chemischen Funktionen des ersteren auszuüben im stande sind. Die Untersuchungen wurden zwar sehr häufig unterbrochen, haben aber doch einige Resultate gegeben. Der Vf. teilt nur diejenigen mit, die er unter Anwendung von vegetabilischen Ölen erhalten hat.

Durch die Versuche von CLOËZ ist gezeigt worden, dafs die trocknenden Öle die Eigenschaft besitzen, Sauerstoff zu fixieren. Diese Oxydation vollzieht sich spontan im Dunkeln, sie wird durch Licht beschleunigt, und dabei scheinen zugleich die sekundären Produkte geändert zu werden.

Setzt man nun solchen Ölen, welche im Dunkeln sehr leicht oxydierbar sind, z. B. Leinöl, einige Tausendstel Chlorophyll zu, so werden die Eigenschaften derselben ganz wesentlich modifiziert. Das Öl zeigt sich im Dunkeln fast unoxydierbar und kann viele Monate des Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt sein, ohne davon auch nur eine wahrnehmbare Menge zu fixieren. Im Lichte dagegen gewinnt es seine volle Affinität für Sauerstoff wieder, dieses also offenbar nur unter dem Einflufs des Chlorophylls. (C. r. **102**. 264—67. [1.] Februar.)

P. T. Cleve, *Beiträge zur Kenntnis des Samariums.* Geschichte, Trennung, Vorkommen, Atomgewicht, Spektrum, Verbindungen: Oxyd, Sm_2O_3, Hydroxyd, Reaktion der Salzlösungen, Superoxyd, Sulfid, Fluorid, $2SmFl_3 + H_2O$, Chlorid, $SmCl_3 + 6H_2O$, Oxychlorid, SmOCl, Bromid, $SmBr_3 + 6H_2O$, Chloroplatinat, $SmCl_3,PtCl_4 + 10^1/_2H_2O$, Chloraurat, $SmCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$. (Chem. N. **53**. 30—31 und 45—47.)

Edward Divers und **Tetsukichi Shimidzu**, *Über Mercurisulfite und über die Konstitution der Sulfite.* Die Vff. beschreiben folgende Salze: Mercurinatriumsulfit, $Hg\Big\langle\begin{matrix}SO_2.ONa\\SO_2.ONa\end{matrix}.OH_2$; Mercurihydrosulfit, $Hg\Big\langle\begin{matrix}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{matrix}$; Mercurioxysulfit,

$$Hg\Big\langle\begin{matrix}SO_2.OHgO\\SO_2.OHgO\end{matrix}\Big\rangle Hg.OH_2\,;$$

Mercurimercuro- oder Mercurososulfit, $Hg\Big\langle\begin{matrix}SO_2.O\\SO_2.O\end{matrix}\Big\rangle Hg_2.4OH_2$; Mercurihypomercuro- oder Hypomercurososulfit, $Hg\Big\langle\begin{matrix}SO_2.O\\SO_2.O\end{matrix}\Big\rangle Hg_3.OH_2$. (Chem. N. **53**. 56. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

R. Blondlot, *Über den Transport von Kupfer durch eine Gasschicht und über die direkte Verbindung des Kupfers mit Stickstoff.* Bei Versuchen über den Durchgang der Elektrizität durch siedende Gase hatte der Vf. Gelegenheit, folgende Beobachtung zu machen. Eine Platinscheibe und eine Kupferscheibe von 30 mm Durchmesser waren einander gegenüber mittels zweier Platindrähte vertikal aufgestellt. Ihre Entfernung betrug 3—4 mm. Das Ganze befand sich im Innern einer Glocke von glasiertem Porzellan, welche unten offen war. Der Apparat wurde drei Stunden lang in Rotglühhitze erhalten, indem man die Glocke mittels eines Gasofens in ihrem oberen Teile erhitzte. Hierbei fand sich, dafs nach dieser Zeit bei Abwesenheit jedes elektrischen Stroms die dem Kupfer zugekehrte Platinfläche ihr Ansehen vollständig geändert hatte. Es hatte sich eine ungefähr $^1/_{10}$ mm dicke graphytähnliche Schicht gebildet. Diese wurde mittels eines Glasscherbens abgekratzt und mit Säuren behandelt. In kalter Salpetersäure löste sie sich nicht, wohl aber in heifser, wobei ein schwarzes Pulver zurückblieb. Der gelöste Teil enthielt reichliche Mengen von Kupfer, und das schwarze Pulver bestand aus sehr aktivem Platinschwarz. Hier hatte sich also auf Distanz eine chemische Verbindung von Kupfer und Platin gebildet, d.h. das Kupfer hatte den freien Raum zwischen den beiden Scheiben

passiert. Bei jedesmaliger Wiederholung gab dieser Versuch dasselbe Resultat. Dabei war die Oberfläche des Kupfers stark oxydiert. Um zu entscheiden, ob diese Oxydation bei dem Vorgange ein Rolle spiele, wurde der Versuch in reinem Stickstoff wiederholt. Der Vf. benutzte hierzu eine innen und aufsen glasierte Porzellanröhre, welche an den Enden mit Metallfassungen versehen war, die durch einen kontinuierlichen Wasserstrom abgekühlt wurden. An jeder Fassung war ein in das Innere der Röhre hineinreichender Platindraht befestigt, von denen der eine mit einer Kupferscheibe, der andere mit einer Platinscheibe verbunden war. Letztere standen einander in der Mitte der Röhre gegenüber. Zuerst wurde nun zwei Stunden lang ein Strom reiner Stickstoff hindurch geleitet, welcher nach dem Verfahren von Schlösing bereitet war. Dann erhitzte man die Röhre fünf Stunden lang. Auch unter diesen Bedingungen konnte ein Transport von Kupfer konstatiert werden; zugleich zeigte sich die Kupferplatte stark angegriffen. Ihre Oberfläche war zwar vollkommen glänzend geblieben, doch waren zahlreiche Facetten einer inneren Krystallisation blofsgelegt. Hieraus ist zu schliefsen, dafs der Sauerstoff bei der erwähnten Erscheinung nicht mitwirkt.

Um zu sehen, ob der Stickstoff seinerseits beteiligt war, wurde der Versuch mit Wasserstoft wiederholt. In diesem Falle war das Resultat vollkommen negativ. Es ist somit erwiesen, dafs der Stickstoff die hauptsächlichste Ursache des Kupfertransports ist; aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich eine direkte Verbindung von Kupfer und Stickstoff, welche sich entweder als solche mit dem Platin verbindet, oder in Berührung mit letzterem zersetzt wird und das Kupfer dann abscheidet.

Der Vf. hat konstatiert, dafs die auf dem Platin abgesetzte Kupferverbindung in sehr hoher Temperatur dissocierbar ist: als ein mit der Kupferverbindung bedeckter Platinstab in Stickstoff erhitzt wurde, wanderte die Kupferverbindung von den heifseren Teilen zu den kälteren. Aufserdem wurde die Dissociation auch noch durch folgende Beobachtung konstatiert: bei einer Wiederholung des Versuches in einer geöffneten Porzellanglocke, wie oben beschrieben, zeigte sich die dem Kupfer zugewendete Fläche der Platinscheibe mit einer dicken Schicht der Kupferverbindung bedeckt, während die hintere Seite des Platins davon frei war; die Platinstäbe, welche als Träger der Scheiben dienten, waren gleichfalls an ihrer oberen Fläche frei, an der unteren dagegen mit der Verbindung bedeckt. Diese Verteilung erklärt sich folgendermafsen:

Im Innern der Glocke ist bei sehr hoher Temperatur die Dissociationsspannung der Verbindung eine grofse, und letztere kann sich deshalb nur in der unmittelbaren Nähe der Kupferquelle bilden; im unteren Teile der Glocke, wo die Temperatur niedriger ist, bildet sie sich auf dem untern Teil der Platinstäbe. (C. r. **102**. 210—212. [25.] Januar.)

T. B. Osborne, *Über die Bestimmung des Niobiums.* (Chem. N. **53**. 43—45.)

A. R. Haslam, *Über die Verflüchtigung von Zink aus Neusilber.* Der Vf. erhitzte in einem geschlossenen Porzellantiegel, durch den ein Wasserstrom strich, verschiedene Proben von Neusilber über einen Bunsenbrenner zur Rotglut und bestimmte in regelmäfsigen Zeitintervallen den durch Verdampfung des Zinks entstandenen Gewichtsverlust. Das Anfangsgewicht betrug jedesmal 2,258 g. Die Zusammensetzung der drei Proben in Prozenten war:

	Kupfer	Nickel	Zink	Eisen
1	53,5	14,3	31,8	Spur
2	50,4	17,6	31,2	—
3	56,3	11,4	31,9	—

Der Gewichtsverlust in Grammen pro Stunde:

Stundenzahl	1	2	3	4	5	6	Gesamtverlust
1	0,056	0,052	0,045	0,038	0,026	0,016	0,283
2	0,050	0,044	0,034	0,024	0,016	0,014	0,182
3	0,058	0,056	0,050	0,044	0,037	0,029	0,274

Der Verlust ist in den ersten Stunden am gröfsten; bei einer Probe wurde der Versuch zwölf Stunden lang fortgesetzt; in der zwölften Stunde betrug der Verlust nur noch 0,004 g.

Eine Probe Messing von gleichem Gewicht, welche 30,6 p. c. Zink enthielt, gab binnen sechs Stunden 0,424 g ab. Der Vf. schliefst, dafs Neusilber in höherem Grade den Charakter einer Legierung besitzt, dafs die festere Bindung des Zinks dem Nickel zuzuschreiben sei (Probe 2, die am wenigsten an Gewicht verlor, enthielt das meiste Nickel), und wirft die Frage auf, ob es für die Neusilberindustrie nicht vorteilhaft sei, mehr Nickel und weniger Kupfer zu verwerten. (Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. 6. 335—337; Beibl. 10. 1—2.)

4. Organische Chemie.

F. Szymanski, *Über die Allylschwefelsäure und einige Salze derselben.* Beilstein und Wiegand (Ber. Chem. Ges. **18**. 481) geben an, dafs bei Einwirkung von Vitriolöl auf Allylalkohol trotz guter Kühlung totale Verkohlung eintritt. Vf. hat beobachtet, dafs, wenn man den Allylalkohol zu der Säure an der Wand des Reaktionskolbens tropfen läfst, die Reaktion ruhig verläuft, und dafs auch die Erhitzung vermieden wird, wenn man die Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt. Auf diese Weise konnte der Vf. die Allylschwefelsäure darstellen.

100 g Allylalkohol auf 40 g allylschwefelsaures Barium, entsprechend 26,66 g Säure. Der Vf. beschreibt das Bariumsalz, $(C_3H_5.SO_4)_2Ba$, das Strontiumsalz, $(C_3H_5.SO_4)_2.Sr$, das Calciumsalz, $(C_3H_5.SO_4)_2 + 2H_2O$; das Kupfersalz mit $4H_2O$, das Bleisalz, $(C_3H_5.SO_4)_2Pb + PbO + 6H_2O$; das Magnesiumsalz mit $4H_2O$, das Kaliumsalz, das Natriumsalz, das Ammoniumsalz und das Eisensalz.

Bei der trocknen Destillation liefern die Salze der Allylschwefelsäure erst etwas Allylalkohol und nachher ein lauchartig riechendes auf Wasser schwimmendes Öl. Konzentrierte Lösungen des Magnesium- und Calciumsalzes zeigten mit etwas Brom gelinde Erwärmung und Entfärbung des Broms.

Vf. hat auch gesucht, den in der Allylschwefelsäure enthaltenen Allylalkohol wieder abzuscheiden, um nachzuweisen, dafs wirklich das Radikal Allyl und nicht etwa Propyl in den Derivaten vorhanden ist. Zu diesem Zwecke hat er das Bariumsalz benutzt. Wurde nämlich die wässerige Lösung dieses letzteren mit Schwefelsäure oder auch allein (in diesem Falle bis zur Trockne) destilliert, so liefs sich aus dem Destillate durch Sättigen mit Kaliumcarbonat der Allylalkohol leicht abscheiden. Die abgehobene Schicht zischte und erhitzte sich sehr stark beim Eintröpfeln von etwas Brom, welches hierbei entfärbt wurde. Das ölige Bromür (Allylalkoholbromür, α-β-Dibrompropylalkohol) gab mit Salpetersäure, bei gelinder Temperatur oxydiert, eine dickliche Flüssigkeit, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure rhombische, genau die Form der α-β-Dibrompropionsäure zeigende Krystalle abschied. Doch konnte die Säure der geringen Menge halber nicht ganz rein erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 62 und 63°, während der Schmelzpunkt der reinen Säure bei 64—64,5° liegt.

Es ist also aus Allylalkohol und Schwefelsäure in bestimmter Verdünnung Allylschwefelsäure erhalten und mit Bestimmtheit die Gegenwart von Allyl in der Säure und ihren Salzen nachgewiesen worden. (Lieb. Ann. **230**. 43—50. Göttingen.)

Daniell Klein, *Über Tellurbrechweinsteine.* Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt und analysiert. 1. Kaliumtelluryltartrat oder Kaliumtartrotellurit, $[C_4H_4O_6]_2K_2.TeO + aq$. 2. Natriumtelluryltartrat oder Natriumtartrotellurit, $[C_4H_4O_6]_2Na_2.TeO + 2aq$. 3. Lithiumtelluryltartrat, $[C_4H_4O_6]_2Li_2.TeO + [C_4H_4O_6.Li.H]_2 + 2aq$. 4. Kaliumtellurylcitrat oder Kaliumcitrotellurit, $[C_6H_5O_7]_2.K_2.TeOH_2 + aq$. (C. r. **102**. 47—49. [4.*] Januar.)

G. Wyrouboff, *Über die Spaltung der traubensauren Salze.* (Bull. Paris **45**. 52—61. 20. Januar.)

Adolf Israel, *Über den Propiopropionsäureäthyläther.* Die beste Ausbeute an Propionsäureäthyläther liefert die von Sestini (**71**. 178) angegebene Darstellungsmethode; der reine Aether siedet bei 99,1° (korr.) und hat ein spezifisches Gewicht von 0,8900 bei 19°. Von diesem Aether kann man zum Propiopropionsäureäthyläther gelangen, wenn man in demselben Natriumschnitzel auflöst, den vom Natrium nicht angegriffenen Äther aus dem Ölbade abdestilliert und den Rückstand mit verdünnter Essigsäure versetzt, wobei sich ein dunkelbraun gefärbtes Öl abscheidet. Letzteres fing nach seiner Entwässerung bei der Rektifikation bei 75° an überzugehen; die Hauptmenge destillierte von 180—205°, hierauf stieg die Temperatur rasch auf 240°, und von da bis 260° ging noch ein kleiner Teil als tief gelb gefärbtes Destillat über. Aus der Hauptmenge gelang es, nach wiederholten Rektifikationen den Propiopropionsäureäthyläther $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CH_2.C(OH) = CH.CH_2.COOC_2H_5$ rein zu erhalten. Derselbe bildet eine fast farblose Flüs-

sigkeit von aromatischem Geruch, siedet bei 199° (korr.) und hat das spezifische Gewicht 0,9870 bei 15° (vgl. OPPENHEIM und HELLON, 77. 388). — Der bei der Rektifikation des oben erwähnten Öles bei 75—80° übergehende Anteil bestand aus einem Gemenge von $^{1}/_{5}$ Propionsäureäthyläther und $^{3}/_{5}$ Alkohol; der bei 240—260° siedende Anteil war zweifach äthylierter Propiopropionsäureäthyläther $C_{12}H_{22}O_3$, d. h. 1 Mgt. Propiopropionsäureäther, 2 Mgt. Äthylen.

Bei der *Einwirkung von konzentriertem wässerigen Ammoniak auf den Propiopropionsäureäthyläther* bildet sich eine in Wasser unlösliche und eine lösliche Verbindung. Erstere wurde als hellbraun gefärbtes Öl vom spezifischen Gewicht 0,9774 bei 15° und von einem an Krauseminze erinnernden Geruch erhalten; die Analyse ergab Zahlen, die auf das Amid $C_{18}H_{15}NO_2$ passen, welches auch GEUTHER (Jenaische Ztschr. 2. 404) aus Acetylacetessigäther und Ammoniak gewonnen hatte. Die im Wasser lösliche Verbindung bildete nach der Reinigung weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 75°, welche ungemein hygroskopisch waren. Die Analysen stimmen mit der Formel $C_6H_{11}NO_2$ = $C_6H_{14}O_2 + NH_3.C_2H_6O$ nicht genau überein, was sich wohl daraus erklärt, daß der Verbindung noch ein zweites Amid $C_6H_{12}N_2O$ beigemengt gewesen war, denn für ein Gemenge von $5C_6H_{11}NO_2 + C_6H_{12}N_2O = C_{36}H_{67}N_7O$ passen die Zahlen ziemlich gut. — Beim Schütteln des in Wasser unlöslichen Amids mit verdünnter Salzsäure bildete sich der Propiopropionsäureäther wieder zurück.

Brom in ätherischer Lösung führt den Äther in *Monobrompropiopropionsäureäthyläther* $C_8H_{13}BrO_3$ über, welcher eine rötlichgelbe, die Augen stark zu Thränen reizende, stechend riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. = 1,337 bei 15° vorstellt. Größere Brommengen führen zu dem *Dibrompropiopropionsäureäthyläther*, $C_8H_{12}Br_2O_3$, einer ebenfalls stechend riechenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,611 bei 15°.

Natrium wirkt auf den Monobromäther heftig ein. Filtriert man von dem sich ausscheidenden Salze in einer Wasserstoffatmosphäre ab, so erhält man eine zähe dickflüssige Masse, deren Analyse Zahlen ergab, welche auf eine Verbindung, $C_{14}H_{22}O_6$, schließen lassen.

Bei der Behandlung des Dibrompropiopropionsäureäthers mit Natrium wurden faßbare Körper nicht erhalten; ebenso ergab die Anwendung von Natriumamalgam keine günstigen Resultate. *Alkoholisches Ammoniak* setzt sich mit dem Dibromäther unter Bildung des *Körpers* $C_8H_{15}NO_4 = C_8H_{12}(OH)(NH_2)O_3$ nach der Gleichung: $C_8H_{12}Br_2O_3 + 3NH_3 + H_2O = C_8H_{15}NO_4 + 2NH_4Br$ um.

Natronlauge führt den Propiopropionsäureäthyläther in Diäthylketon, Alkohol und prim. Natriumcarbonat über. Natriumalkoholat und Jodäthyl wandeln den Äther in Propionsäureäthyläther um; dabei bildete sich auch *Methyläthylessigsäureäthyläther*, $C_2H_3(C_2H_5)O_2$ (Siedepunkt 132°). Alkoholhaltiges Natriumäthylat und Propiopropionsäureäthyläther liefern Propionsäureäthyläther und Natriumpropionat, alkoholhaltiges Natriummethylat den Propionsäureäthyläther und alkoholhaltiges Propylat den Propionsäurepropyläther neben Propionsäureäthyläther und einer geringen Menge Keton. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriummethylat entsteht der Propionsäuremethyläther, etwas Propionsäureäthyläther und Diäthylketon, bei der Einwirkung von alkoholfreiem Propylat: Propionsäureäthyläther, -propyläther, verschiedene Ketone, der Hauptsache nach Diäthylketon, propionsaures und äthylessigsaures Salz. Alkoholfreies Natriumpropylat in Gemeinschaft mit *absolutem* Alkohol bilden Propionsäureäthyläther neben verschiedenen Ketonen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor: 1. daß der Propiopropionsäureäthyläther durch die Natriumalkoholate in der Art zerlegt wird, daß Äther der Propionsäure entstehen, und zwar in größter Menge der Äther desjenigen Alkohols, welcher im Überschuß neben dem Alkoholat vorhanden war, sodann in geringerer Menge, aber stetig, der Äthyläther der Propionsäure. 2. Das Natrium des angewandten Alkoholats findet sich in den Fällen, in welchen weitere Zersetzungsprodukte, wie Ketone und Kohlensäure, nicht oder nur in sehr geringer Menge gebildet wurden, nach Ablauf der Reaktion so gut wie seiner ganzen Menge nach unverändert als Alkoholat noch vor, gerade so, als ob es an der Umsetzung gar keinen Anteil genommen habe. 3. Gleichzeitig gebildete Ketone und Kohlensäure rühren von weiter gehender Zersetzung, welche wahrscheinlich durch angewendete höhere Temperatur veranlaßt wird, her.

Fernere Versuche lehrten, daß der Propiopropionsäureäther durch Alkohol allein nicht zersetzt wird, daß diese Zersetzung aber seiner ganzen Menge nach eintritt, wenn kleine Mengen von Natriumalkoholaten gegenwärtig sind.

Den *Äthylpropiopropionsäureäthyläther*, $C_{10}H_{18}O_3$, erhält man aus dem Propiopropionsäureäther unter Anwendung von Natrium und Jodäthyl nach der Methode von WISLICENUS (77. 372). Dieser Äther siedet bei 205—207°, besitzt einen eigenartig aromatischen, an Pfefferminze erinnernden Geruch und ein spez. Gew. von 0,966 bei + 15°.

(Zu erwähnen ist, daſs bei der Verbrennung der in Wasser löslichen Verbindung, welche aus Propiopropionsäureäthyläther und konzentriertem wässerigen Ammoniak gewonnen wurde, mit Natronkalk eine Base beobachtet werden konnte, welche stark nach Nicotin roch.) (Lieb. Ann. **231**. 197—234. [29. Okt.] 3. Dez. 1885. Chem. Universitätslaboratorium zu Jena.)

Gust. Michaelis und **W. Turner Mayer** in New-York, *Verfahren zur Darstellung von Chloroform und Essigsäure oder essigsauren Salzen.* Chloroform und wertvolle Nebenprodukte werden dadurch erzeugt, daſs rohe Acetate bei hoher Temperatur der trocknen Destillation unterworfen, die flüssigen Produkte mit Hypochloriten behandelt werden und das dabei gebildete Chloroform kondensiert wird. Wenn rohes essigsaures Calcium stark erhitzt wird, so ist Aceton nicht das Hauptprodukt, sondern es bildet sich nur eine kleine Menge davon (Siedepunkt 56°), während beträchtliche Mengen Dimethylacetal, $C_2H_4(OCH_3)_2$, Siedep. 60—65°, Äthylmethylacetal, $C_2H_4OCH_3.OC_2H_5$, Siedep. 85°, Methyläthylketon, von 75—80° siedend, Diäthylketon, Siedep. 80—85°, Metaceton, $C_6H_{10}O$, Siedep. 82—86° und noch höher siedende Ketone zusammen mit einer ölartigen Flüssigkeit, welche einen Teil der genannten Ketone in Lösung enthält, entstehen. Während reines Aceton bei der Destillation mit reinen unterchlorigsauren Salze 33 p. c. Chloroform liefert, bilden angeblich die genannten höher als Aceton siedenden Flüssigkeiten, nachdem sie vom Wasser befreit worden sind, bei der Behandlung mit Hypochlorit eine der angewendeten gleichkommende Menge Chloroform. (Engl. Pat. 8523 vom 1. Juli 1885. Chem. Ind. **9**. 17.)

S. William James, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther* (s. S. 85). (Lieb. Ann. **231**. 235-44. [29. Okt., 3. Dez. 1855] Chem. Universitätslaboratorium zu Jena.)

S. William James, *Über die Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton.* Werden 40 g reines Monochloraceton (Siedepunkt 117—121°) mit 28 g feingepulvertem Cyankalium und 300 ccm absolutem Alkohol gekocht, und wird in die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes Salzsäuregas eingeleitet und dieselbe dann über Nacht stehen gelassen, so hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Alkohols eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit, die hauptsächlich aus unverändertem Acetoncyanid bestand. Acetessigäther lieſs sich nicht nachweiſsen. Auch als Cyanaceton mit Natronlauge am Rückfluſskühler gekocht wurde, gelang es nicht, Acetessigäther oder dessen Umsetzungsprodukte zu erhalten. Es ist daher die Angabe von Matthews und Hodkinson, daſs bei der Einwirkung von Salzsäure oder Natronlauge auf das Umsetzungsprodukt von Monochloraceton und Cyankalium in alkoholischer Lösung Acetessigäther entstehe, eine irrtümliche.

Das Cyanaceton stellt eine dunkelbraune sirupartige Masse dar von widerlichem und dem für Cyanverbindungen charakteristischen Geruche. (Lieb. Ann. **231**. 254—48. [29. Okt.] 3. Dez. 1855. Chem. Universitätslaboratorium zu Jena.)

E. Börnstein, *Einwirkung von Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung auf Glycerin.* Die weiter unten (S. 187) mitgeteilten Beobachtungen über Zerlegung der Lävulose durch Oxydation lieſsen es als eine wünschenswerte Ergänzung erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise das dort angewandte Oxydationsmittel auf Körper einwirken würde, deren gesamter Sauerstoff unzweifelhaft in Form von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Das trifft zu bei den mehrwertigen Alkoholen, die auch sonst den Zuckerarten am nächsten stehen, und von diesen bot als vor allen geeignet das Glycerin sich dar. Gleich beim ersten Versuch, dasselbe mit Quecksilberoxyd und Barythydrat zu oxydieren, zeigte sich im ganzen Verhalten insofern ein wesentlicher Unterschied von den bei der Lävulose beobachteten Erscheinungen, als eine Einwirkung überhaupt nur langsam und schwierig eintrat und dann auch wieder stillstand, ohne sich auf das gesamte vorhandene Material zu erstrecken. Als einziges Produkt der Reaktion entstand die durch einfache Sauerstoffzufuhr vom Glycerin $C_3H_8O_3$ sich ableitende Glycerinsäure $C_3H_6O_4$, die zu Grunde liegende Kohlenstoffkette blieb intakt, wie es den oben entwickelten Schluſsfolgerungen entsprechen muſste.

Wird eine wässerige Lösung von Glycerin zum Sieden erhitzt und Quecksilberoxyd sowie Barythydrat eingetragen, so beginnt die Reduktion erst, wenn die Flüssigkeit stark konzentriert und mit Barythydrat nahezu gesättigt ist; man fährt dann mit der Zugabe des Oxyds sowie des — dauernd in groſsem Überschusse zu erhaltenden — Baryts fort so lange, bis das erstere nicht mehr seine Farbe ändert, filtriert, fällt mit Kohlensäure und konzentriert auf dem Wasserbade wie oben. Der dickflüssige Rückstand ist durch Auswaschen mit starkem Alkohol von dem stets vorhandenen unangegriffenen Glycerin zu befreien, auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen und nach einer Bariumbestimmung in einem aliquoten Teile durch die erforderliche Schwefelsäuremenge von Barium zu befreien. So erhält man eine Lösung von fast reiner *Glycerinsäure*. Das daraus mit Cal-

ciumcarbonat dargestellte Kalksalz krystallisiert vielleicht nicht sofort beim ersten Eindampfen, ein- bis zweimal aber aus der konzentrierten Lösung mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, ist es so rein, daſs es aus der mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung sich nach kurzer Zeit in Gruppen glänzender, weiſser Krystallblättchen absetzt. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab die Formel $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$.

Eine Ausbeuteprüfung vermittels der Ba-Bestimmung in der vom Quecksilberoxydul und Barythydrat befreiten Oxydationsflüssigkeit ergab, daſs 43,4 Teile der Säure auf 100 Teile angewandten Glycerins entstanden waren, ein immerhin günstigeres Resultat, als es bei der sonst üblichen Methode der Darstellung von Glycerinsäure erzielt zu werden pflegt.

Wie sich die höheren mehrwertigen Alkohole bei gleicher Behandlung verhalten, und ob sie — wie man vermuten möchte — dabei ebenfalls in die zugehörigen einbasischen Oxysäuren überzugehen vermöchten, sollen fernere Versuche erweisen. (Zschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **23**. 45—46.)

Alex. Herzfeld und **E. Börnstein**, *Zur Oxydation der Lävulose.* In den letzten Jahren sind, wie mit den anderen Zuckerarten, so auch mit der Lävulose von vielen Chemikern nach verschiedenen Methoden Versuche angestellt worden, um durch Oxydation eine Zerlegung dieses Kohlehydrates zu erreichen, aus deren Erzeugnissen ein Rückschluſs auf die Konstitution der angewandten Verbindung sich würde ziehen lassen. Nachdem vor längerer Zeit Hornemann (Journ. f. prakt. Chem. **89**. 300) die Lävulose durch Salpetersäure in Traubensäure umgewandelt, wurde sie später von Hlasiwetz und Habermann (Lieb. Ann. **155**. 130) durch Chlor und Silberoxyd in Glykolsäure, von Kiliani (Lieb. Ann. **205**. 175), ebenso wie das Inulin, aus dem sie dargestellt worden, wiederum durch Salpetersäure in Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure und Glykolsäure und durch Brom in Verbindung mit Silberoxyd, resp. durch Silberoxyd allein, nur in Glykolsäure zerlegt. Eine weitere Untersuchung von Habermann und Hönig (Monatshefte III. 651), die das in der Fehling'schen Lösung wirksame Kupferoxyd sowohl in alkalischer, wie auch in neutraler Lösung anwandten, ergab eine Oxydation der Lävulose zu Ameisensäure, Glykolsäure und noch einer dritten, höher konstituierten einbasischen Oxysäure, für deren Zusammensetzung die Analysen des — von ihnen als unkrystallinisch beschriebenen — Kalksalzes zwischen der Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ und derselben zunächst stehenden sogenannten Erythroglycinsäure $C_4H_8O_5$ eine sichere Entscheidung nicht zulieſsen.

Ausgehend von der Anschauung, daſs bei den angeführten bisherigen Versuchen der Hauptsache nach zu tiefgreifende Zersetzungen vor sich gegangen seien, und es sich ermöglichen lassen würde, durch ein glatter wirkendes Reagens das Molekül der Lävulose nur an einem — dem durch engere Bindung des einen Sauerstoffatoms an Kohlenstoff leichter angreifbar gemachten — Punkte zu zerlegen und so zu einem Spaltungsprodukte zu gelangen, welches, höher als die Glykolsäure konstituiert, sich rein darstellen lassen würde, fanden die Vff. in der Anwendung des roten Quecksilberoxyds in Verbindung mit Barythydrat eine Methode, die dieser Forderung entsprach. Ihre Versuchsergebnisse damit sind folgende:

Eine wässerige Lösung des aus Inulin dargestellten Lävulosesirups wurde mit Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; die Körper wirkten so auch bei Siedehitze nicht aufeinander, sobald aber auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Flüssigkeit gebracht wurde, schlug sofort die rote Farbe des Quecksilberoxyds in die schwarze des Quecksilberoxyduls um. So wurde mit abwechselndem Zusatze von Quecksilberoxyd und Barythydrat fortgefahren und von ersterem immer neue Mengen eingerührt, sobald die vorhandenen reduziert waren, von letzterem nur so viel, wie gerade die Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion erforderte. Nach Gewicht ist dazu etwa das Zehn- bis Zwölffache vom Quecksilberoxyd nötig, wie vom krystallisierten Barythydrat, während der Verdünnungsgrad sich als irrelevant erwies und einfach von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser zu ersetzen ist. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, die man abfiltriert, mit Schwefelsäure vom Baryt befreit und wieder alkalisch macht, beim Kochen mit Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul mehr abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so filtriert man von den ungelösten Massen von Quecksilberoxydul, die Bariumcarbonat und vielleicht auch etwas Bariumoxalat enthalten, ab, fällt mit Kohlensäure den Barytüberschuſs aus, filtriert, dampft zur Entfernung des gelöst gebliebenen Bariumcarbonats ein und verdünnt dann neuerdings auf ein bestimmtes Volum. In einem aliquoten Teile davon wird dann durch Abrauchen mit Schwefelsäure der Bariumgehalt bestimmt, aus der ganzen Flüssigkeitsmenge mit titrierter Schwefelsäure alles Barium genau ausgefällt und dann die filtrierte saure Lösung unter zeitweiligem Ersatz des fortgehenden Wassers destilliert, so lange das Destillat noch

sauer reagiert. Aus diesem schied sich nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat und Einengung ein in farblosen Säulchen krystallisierendes wasserfreies Ba-Salz ab, dessen Metallgehalt von 60,02 p. c. Ba es als ameisensaures Barium (mit theoretisch 60,35 p. c. Ba) erkennen liefs.

Die von der *Ameisensäure* befreite Lösung wurde sehr häufig mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestilliert. Es hinterblieb ein hell bräunlicher saurer Sirup, der Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus dieser Säure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat erhaltene Kalksalz setzte sich aus der mit Knochenkohle entfärbten konzentrierten Lösung in Form weifser Wärzchen ab, die nochmals umkrystallisiert und mit verdünntem Alkohol gewaschen, bei der Analyse die für Wasser- und Ca-Gehalt geforderten Zahlen des glykolsauren Kalks $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ gaben.

Der bei weitem gröfste Teil der Oxydationsprodukte findet sich aber noch rückständig als nicht flüchtig und nicht in Äther löslich in der sauren Lösung. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk in der Hitze kann man das Kalksalz der noch allein vorhandenen dritten Säure leicht darstellen und durch wiederholte Behandlung der Lösung mit Knochenkohle auch ziemlich gut entfärben, doch wollte der beim Eindampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende gelbliche Sirup auch bei langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht in feste Form übergehen. Als man jedoch die stark konzentrierte Lösung mit viel absolutem Alkohol vermischte, schied sich eine zunächst noch weiche und gefärbte Masse aus, die durch Übergiefsen und Durcharbeiten mit neuem Alkohol fest und hart wurde, aber an der Luft auch sofort wieder Wasser anzog und zerflofs. Durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung, wobei die gefärbt ausfallenden ersten Anteile zu entfernen sind, erhält man das Salz rein weifs, pulverig und von krystallinischer Struktnr. Es wurde so filtriert, mit starkem Alkohol gewaschen, abgesaugt und nach ganz kurzem Verweilen an der Luft sofort zur Analyse abgewogen, da es sich zeigte, dafs es nach mehrtägiger Aufbewahrung über Schwefelsäure zwar luftbeständig geworden war, aber auch schon einen Teil seines Krystallwassers abgegeben hatte. Beim Erhitzen wird es schon unter 100° wasserfrei und bläht sich dabei zu spröden, hohlen Tröpfchen auf, wenig über 100° tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein. Die Analysen ergaben die Formel $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 4H_2O$. Somit ist hier allein eine *Trioxybuttersäure* und keine Glycerinsäure entstanden, wie auch durch die Untersuchung des Bariumsalzes bestätigt wurde, welches durch Kochen der von Calcium befreiten Lösung der Säure mit Bariumcarbonat und Abscheidung nach der beim Kalksalz beschriebenen Methode in ganz ähnlicher Form und mit ähnlichen Eigenschaften wie dieses erhalten wurde.

Die freie Säure, durch Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade erhalten, bildet einen auch bei langem Aufenthalt über Schwefelsäure nicht erstarrenden dickflüssigen Sirup. Um womöglich festzustellen, ob hier ein Hydroxydderivat der normalen oder der Isobuttersäure vorliege, wurde die freie Säure einem Reduktionsversuche mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor unterworfen, wobei neben einer noch nicht sicher erkannten flüchtigen Säure ein laktonartiger Körper auftrat. Da nach Fittig's Studium über diese Körperklasse, zu deren Bildung das Vorhandensein von vier in gerader Linie miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen eine notwendige Bedingung ist, dürfte schon dieser Umstand unsere Säure als normale Trioxybuttersäure charakterisieren.

Die Lävulose, von der die Vff. ausgegangen, ist somit durch die beschriebene Behandlung in zwei ungleiche Teile zerlegt worden, deren einem eine gerade Kohlenstoffkette von vier Atomen, deren anderem eine solche von zwei Atomen zu Grunde liegt (wobei das Auftreten der Ameisensäure durch weiter gegangene Zersetzung der Glykolsäure seine einfache Erklärung finden dürfte). Das Lävulosemolekül ist somit an der Stelle des einen enger gebundenen Sauerstoffatoms geteilt, dessen Vorhandensein sowohl aus der Zusammensetzung wie auch dem ganzen Verhalten der Lävulose zu folgern ist und durch die kürzlich von Kiliani (Ber. Chem. Ges. **18**. 3066) ausgeführte Anlagerung von Blausäure an Lävulose von neuem erhärtet wurde. Ist dieselbe somit als ein Keton zu betrachten, und ist Popow's Oxydationsregel auch als für sie giltig anzunehmen, wonach die charakteristische CO-Gruppe bei der Säurebildung an das kürzere der beiden Spaltungsstücke geht, so ergiebt sich hieraus die Formel:

$$CH_2OH-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$$

als einzig zulässiger Ausdruck für die Konstitution der Lävulose.

Mit eingehenderer Untersuchung der erhaltenen Trioxybuttersäure, besonders auch auf ihre Identität mit der schon durch Oxydation des Erythrits mit Salpetersäure von Lamparter (Lieb. Ann. **134**. 260) und mit Platinmoor von Sell erhaltenen *Erythroglucin*-

säure, sowie der Einwirkung der angewandten Oxydationsmethode auf ähnliche Körper sind die Vff. beschäftigt.

Schliefslich teilen sie noch mit, dafs auch bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd aus der Lävulose aufser Glykolsäure eine hochatomige Säure entsteht, deren Identität mit Trioxybuttersäure durch ihre weiteren Untersuchungen noch festzustellen ist. (Zschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **23**. 42—45.)

Henri Gautier, *Einwirkung von Chlor auf Chloralanhydrid.* Würtz hat bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd gezeigt, dafs der typische Wasserstoff zuerst angegriffen wird und der Methylwasserstoff erst dann, wenn die Gruppe COH vollständig in COCl umgewandelt ist. Später hat er beobachtet, dafs, wenn der Aldehyd nicht vollkommen trocken war, das Chlor anders wirkt, indem die Substitution in der Methylgruppe Platz greift; er konnte dann mit Bestimmtheit die Bildung von Dichloraldehyd und Chloral darthun.

Nach Analogie kann man schliefsen, dafs man durch Einwirkung von Chlor auf wasserfreies Chloral *Trichloracetyl* erhalten wird, weil der Aldehydwasserstoff noch in dem Chloral existiert. Der Versuch hat aber diese Annahme nicht bestätigt.

In einen Ballon von 10 l brachte man 60 g wohlgetrocknetes Chloral und füllte ihn dann mit Wasser; diese Chlormenge beträgt etwa 30 g und entspricht der für die Reaktion theoretisch nötigen Menge.

Wenn man den Ballon im Dunkeln sich selbst überläfst, so findet keine Reaktion statt, selbst nach vierzehntägiger Berührung nicht; im zerstreuten Licht geht die Reaktion sehr langsam von statten; sehr rasch dagegen im direkten Sonnenlicht, denn nach 2—3 Stunden ist der Inhalt des Ballons vollständig entfärbt. Wenn die Reaktion im obigen Sinne verliefe, so müfste das Volum der entstandenen gasförmigen Produkte gleich dem Volum des angewendeten Chlors sein. Beim Öffnen ergab sich aber ein beträchtlicher Überdruck; das entweichende Gas besafs einen erstickenden, zu Thränen reizenden Geruch. Das flüssige Produkt wurde der Destillation unterworfen und ging unter 110° vollständig über; das Trichloracetylchlorid siedet bei 118°. Wenn man die Flüssigkeit vor dem Destillieren mit warmem Wasser schüttelt, so entwickelt sich Kohlensäure, und zugleich löst sich im Wasser das nicht angegriffene Chloral. Der in Wasser ungelöste Anteil destilliert nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 78°, dem Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffs, dessen Natur auch durch die Analyse bestätigt wurde. Was die gasförmigen Produkte betrifft, so bestehen sie aus Chlorwasserstoffsäure, Carbonylchlorid, am Geruch und an der durch Einwirkung von Wasser entwickelten Kohlensäure zu erkennen. Die Reaktion des Chlors auf Chloral läfst sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CCl_3-CHO + 4Cl = CCl_4 + COCl_2 + HCl.$$

Dieser Versuch widerspricht der Angabe in der zweiten Auflage von Beilstein (Handbuch der organischen Chemie, 760), dafs das Chlor selbst unter dem Einflufs des Sonnenlichtes ohne Einwirkung auf Chloral ist. (C. r. **101**. 1161—1162. [7.] Dez. 1885.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Geschichte des Ammoniaksodaprozesses, von L. Mond. Als Erfinder des Ammoniaksodaprozesses werden gewöhnlich die beiden englischen Chemiker H. G. Dyar und J. Hemming anerkannt. Dieselben erhielten zuerst am 30. Juni 1838 ein englisches Patent für dieses Verfahren. Sechzehn Jahre später (1854) erhielt der französische Chemiker Schloesing ein Patent in Frankreich für ein auf der gleichen Reaktion beruhendes Verfahren. Diesem folgte ein weiteres französisches Patent von Schloesing und Rolland im Jahre 1858.

Gestützt hierauf haben verschiedene französische Schriftsteller versucht, die Ehre der ersten Erfindung des Ammoniaksodaprozesses den beiden Landsleuten Schloesing und Rolland zuzuwenden. Da diese irrtümliche Angabe von drei bedeutenden französischen Schriftstellern ausgeht, fühlte sich L. Mond zur Richtigstellung derselben im Journal of the Society of Chemical Industry, 1885 S. 524 veranlafst.

Schloesing und Rolland geben selbst in mehreren Veröffentlichungen zu, dafs die chemischen Vorgänge des Prozesses, welchen sie zu verbessern suchen, schon in einem französischen Patente von Delaunay (27. März 1839) beschrieben sind; dieses Patent ist aber nur eine genaue Übersetzung des englischen Patents von Dyar und Hemming, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs Delaunay nur Patentagent von Dyar und Hemming war. Vom 18. Mai 1840 datiert ein zweites französisches Patent von Delaunay, welches sehr viele wichtige Verbesserungen enthält.

Ein ähnliches englisches Patent findet sich nicht vor, jedenfalls weil nach dem damaligen englischen Gesetze die Erlangung eines Patents mit bedeutenden Kosten verbunden war. Der ursprüngliche von DYAR und HEMMING in ihrem englischen Patente beschriebene Prozeß ist so roh und unvollkommen, daß seine Anwendung in dieser Form nie von technischem Erfolge begleitet gewesen wäre. Erst durch die im zweiten französischen Patente von DELAUNAY im Jahre 1840 beschriebenen Verbesserungen wurden DYAR und HEMMING zur Ehre der ersten Erfindung des Ammoniaksodaprozesses vollkommen berechtigt. Das zweite Patent von DELAUNAY enthält eine genaue Beschreibung aller Arbeiten, wie sie heutzutage im großen ausgeführt werden, und es muß der Aussage von SCHLOESING und ROLLAND, daß die Chemie des Ammoniaksodaprozesses in DYAR und HEMMING's Händen schon einen solchen Grad von Vollkommenheit erreichte, daß späteren Erfindern nicht mehr viel überlassen wurde, vollkommen beigestimmt werden. Aber trotzdem schlugen alle vom Jahre 1840—1865 angestellten Versuche, den Prozeß auch in pekuniärer und technischer Hinsicht erfolgreich zu machen, vollkommen fehl.

Es war schon lange vor DYAR und HEMMING's Untersuchungen bekannt, daß durch Mischung von Kochsalz- und Ammoniumcarbonatlösungen Natriumdicarbonat erhalten wird, aber die Thatsache war nie vorher veröffentlicht. A. VOGEL (**74.** 98) erwähnt, daß er die Reaktion schon in einem Notizbuche seines Vaters vom Jahre 1822 vorfand. A. SMITH teilte L. MOND mit, daß ihm J. THOM den Versuch im Jahre 1838 zeigte. Aus Briefen von J. THOM geht hervor, daß er wirklich in der Fabrik von TURNBULL und RAMSAY in Camlochie schon im Jahre 1836 Soda aus Ammoniumcarbonat und Kochsalz darstellte. Das Natriumdicarbonat verwendete er zur Darstellung von Sodakrystallen (täglich 100 kg). Nach einjähriger Arbeit wurde diese Darstellung aufgegeben. Es war dies aber jedenfalls der erste ernstliche Versuch, das Verfahren technisch zu verwenden. Die Arbeitsweise war aber so roh und unvollkommen, daß die Ehre der Erfindung des Arbeitsverfahrens für den Ammoniaksodaprozeß, wie er heutzutage ausgeführt wird, ungeschmälert DYAR und HEMMING zugeschrieben werden muß. Nach Mitteilungen, welche L. MOND von R. MUSPRATT zukammen, errichteten DYAR und HEMMING bald nach Herausnahme des Patents eine kleine Fabrik in Whitechapel. Im Jahre 1840 baute J. MUSPRATT in seiner Fabrik in Newton eine Anlage unter Leitung von J. JOUNG. Er arbeitete nach dem Verfahren ungefähr zwei Jahre. Aber auch hier wurde es, nachdem etwa 160 000 M geopfert worden waren, wieder aufgegeben.

Zu gleicher Zeit wurden von KUNHEIM in Berlin, von SEYBEL in Wien, und einige Jahre später von BOWKER in Leeds Versuche angestellt, die Schwierigkeiten des Prozesses zu überwinden. Im Jahre 1854 erhielten W. GOSSAGE, TÜRCK (26. Mai), SCHLOESING (21. Juni), H. DEACON (8. Juli) Patente auf bestimmte Arbeitsverfahren. H. DEACON beschäftigte sich mit dem Prozesse während zwei Jahren im großen und stellte täglich mehrere Tonnen Soda dar. Aber auch hier hatte das Verfahren das gleiche Schicksal und nach Opferung von etwa 100 000 M wurde es aufgegeben und eine LEBLANC-Sodafabrik erbaut.

SCHLOESING und ROLLAND begannen im Jahre 1858 mit dem Baue einer Ammoniaksodafabrik in Puteaux bei Paris; sie erzeugten im ganzen 316 Tonnen Soda im Laufe von zwei Jahren und waren dann ebenfalls genötigt, die Versuche einzustellen. Als Hauptgrund des Mißlingens erwähnen sie in den Ann. Chim. Phys. **14.** die hohen Salzpreise in Frankreich. Wie aber aus ihren eigenen Zahlen hervorgeht, ist es wahrscheinlicher, daß der Grund nicht hierin, sondern wie bei ihren Vorgängern in der Unvollkommenheit ihrer Apparate lag.

Vom Jahre 1858—1863 wurden keine ernstlichen Anstrengungen mehr gemacht, die technischen Schwierigkeiten des Prozesses zu überwinden. Erst der Energie SOLVAY's war es vergönnt, die von DYAR und HEMMING schon lange beschriebenen Versuchsweisen technisch erfolgreich zu gestalten. Letzteren gebührt die Ehre der Erfindung des Prozesses, SOLVAY aber der Erfindung der nötigen Apparate, um dieselben technisch auszuführen. (Pol. Journ. **258.** 335—336.)

Die Gewinnung von Zinn aus verzinnten Eisenabfällen durch Elektrolyse, von J. SMITH. Von den zahlreichen zur Wiedergewinnung des Zinnes aus Abfällen vorgeschlagenen Methoden sind bis jetzt hauptsächlich nur drei in der Technik näher verwendet worden, nämlich: 1. Auflösung in einer Mischung von Salzsäure und nachherige Fällung des Zinnes mit Zink. 2. Behandlung mit Ätznatron und Bleioxyd, wobei Natriumstannat erhalten wird, endlich 3. Behandeln mit trocknem Chlorgas zur Darstellung von Zinntetrachlorid. Vf. kam durch Versuche im kleinen Maßstabe, bei welchem das Zinn durch Elektrizität abgeschieden wurde, zum Schlusse, daß sich diese Methode auch im großen mit Erfolg anwenden ließe. Er errichtete daher eine größere Anlage, welche er näher beschreibt.

Er verwendet bei seinem Verfahren verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt. Als Kathoden benutzt er Kupferplatten. Die Anoden bilden die in den Elektrolyt eintauchenden Abfälle.

Die Abfälle, welche Vf. zu verarbeiten hatte, waren von verschiedener Beschaffenheit und enthielten von 3—9 p. c. Zinn. Der Apparat wurde für Verarbeitung von sechs Tonnen Ab-

fälle in der Woche konstruiert, und zwar so, daß täglich zwei Füllungen gemacht wurden. Das vom Zinn befreite Eisen benutzte man zur Darstellung von Eisenvitriol. Das Zinn selbst verwandelt man durch Behandeln mit Salzsäure in Chlorzinn. Als Elektrizitätserzeuger benutzt man eine Dynamomaschine von SIEMENS und HALSKE in Berlin, welche bei einem Verbrauche von sieben Elementen einen Strom von 240 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 15 Volt abgab. Es wurden im ganzen acht Bäder (150 cm × 70 cm × 100 cm) verwendet, von denen je vier durch Teilung eines 3 m langen und 1,5 m breiten Holzbottichs hergestellt wurden. Die Bäder selbst waren mit Kautschuk ausgekleidet. Die als Anoden dienenden Abfälle wurden in Holzkörbe verpackt und mit Hilfe von Flaschenzügen in die Bäder versenkt. Das Packen in die Körbe erforderte große Sorgfalt; bei zu dichtem Packen wurde die Bewegung des Elektrolytes zu stark gehindert, so daß nicht alles Zinn aufgelöst wurde. Zur Verbindung der Anoden mit dem die Elektrizität von der Maschine leitenden Kupferdrahte wurde eine große Anzahl von langen Streifen von verzinntem Eisen verwendet. Die als Kathoden dienenden verzinnten Kupferplatten (120 cm × 95 cm × 1,5 mm) wurden in Entfernung von etwa 10 cm auf beiden Seiten der Anoden in senkrechter Lage angebracht. Dieselben waren mit an der Decke befestigten Rollen verbunden, um das Herausheben aus dem Bade zu erleichtern. Der Elektrolyt wurde durch Verdünnen von Schwefelsäure von 60° B. mit etwa 9 Vol. Wasser hergestellt. Schwefelsäure war nicht nur wegen ihres hohen Leitungsvermögens für Elektrizität, sondern auch weil die Flüssigkeit nachher zur Eisenvitrioldarstellung verwendet werden konnte, als Elektrolyt sehr geeignet. Um einen möglichst guten Umlauf des Elektrolyts zu erhalten, wurden die Anoden durch Verbindung mit Excenter auf einer Achse beständig auf und ab bewegt.

Solange die Flüssigkeit im Bade sehr sauer war, schied sich das Zinn in schwammiger Form ab; nachher aber wurde es mehr pulverig und sogar *krystallinisch*. Es war reiner als gewöhnliches Handelszinn und löste sich viel besser in Säuren als granuliertes Zinn. Theoretisch sollten 240 Ampère in 8 in Reihe angeordneten Bädern stündlich 4,25 kg Zinn abscheiden. In Wirklichkeit wurde aber nicht mehr als die Hälfte erhalten. Es erklärt sich dies daraus, daß, sobald das Zinn von der Oberfläche des Eisens entfernt ist, ein Teil des Stromes Eisen auflöst; dieses führte zu einer Anhäufung von Eisenvitriol in den Bädern, so daß ungefähr alle sieben Wochen die Flüssigkeit in denselben erneuert werden mußte. Der Gehalt des Elektrolytes an Eisensulfat war sehr verschieden bei den einzelnen Bädern, der Zinngehalt dagegen sehr gleichmäßig und betrug 1,5 g in 1 l. Wenn mit der Zinnabscheidung fortgefahren wurde, bis alle Säure gesättigt war, bildete sich Eisenoxydhydrat.

Der Preis der Eisenabfälle betrug an dem Ausführungsorte nur 2 M für eine Tonne. Ein Heizer und zwei bis drei Arbeiter waren genügend, um drei Tonnen Abfälle zu verarbeiten; dabei wurden durchschnittlich 150 kg Zinn im Werte von etwa 156 M für 100 kg gewonnen. Hierzu kam noch der vom Eisensulfate erzielte Gewinn. Vf. glaubt, daß das Verfahren noch bedeutender Verbesserung fähig ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**. 312; Pol. Journ. **258**. 328—30.)

Reinigung von gußeisernen Wasserleitungsröhren. Manche Rohrleitungen zeigen sich ganz indifferent gegen das hindurchfließende Wasser, während andere infolge von Inkrustationen oft schon nach wenigen Jahren die Benutzung der Anlage in Frage stellen. Solche Ansätze bilden sich fast in allen Wasserleitungen in längerer oder kürzerer Zeit und bestehen zumeist aus Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk. Als Hauptaufgabe der Unterhaltung des Rohrnetzes einer Wasserleitung möge die Entfernung dieser Inkrustationen betrachtet werden. Es sind dazu drei Methoden in Anwendung gekommen: Herausnahme der Röhren, Erwärmen derselben und Herauskratzen der dadurch gelösten Kruste, Auflösung des Ansatzes mittels Säuren, mechanische Reinigung durch Entfernen des noch nicht erhärteten Ansatzes mittels Kratze, Bürsten etc.

Bei der ersten Methode werden die Röhren auf die Löcher einer Ofenplatte gestellt und dienen gleichsam als Schornsteine. Das Rohmaterial und die Kruste erleiden ungleiche Ausdehnung, und letztere löst sich von der Rohrwand ab. Auf diese Weise wurde eine 709 m lange, 80 mm weite Wasserleitung zur Station Laase bei Laibach gereinigt und kostete per laufenden Meter 1 fl. 20 kr., wodurch gegen eine Neuherstellung eine Minderausgabe von 74 p. c. erzielt wurde.

Die zweite Methode der Reinigung von Wasserleitungsröhren durch Auflösung des Ansatzes mittels Säuren wurde zuerst von ARCET angewendet, der eine 218 mm lange, 50 m breite Bleileitung mittels sechsprozentiger Salzsäure reinigte. Der laufende Meter kostete 1 fl. 30 kr., und wurde gegen eine Neuherstellung der Leitung eine Minderausgabe von 75,3 p. c. erzielt.

Die dritte Methode der Reinigung von Wasserleitungsröhren wird in Karlsruhe, Nürnberg und anderen Städten zur Anwendung gebracht.

In die zu reinigende Rohrstrecke wird hierbei ein Seil oder eine Kette gebracht, mittels deren man eine dem Rohrdurchmesser angepaßte Bürste hin- und herzieht, bis sich der Ansatz gelöst hat; das Bürsten geschieht unter stetem Zuflusse von Wasser, um die Schlammbestandteile sogleich wegzuspülen. Für die Reinigung von Strecken mit starken Krümmungen hat MERZ eine bewegliche Rohrbürste erfunden. Auf diese Weise wurde in Karlsruhe das ganze Rohrnetz

gereinigt, und erforderte die Reinigung von 22 069 m Röhren von 90—330 mm Durchmesser einen Zeitaufwand von 78 Tagen mit einem Kostenaufwande von 1600 fl. (Österr.-ungar. Eisenzeitung; D. Ind.-Ztg. **27.** 36—37.)

Säurefeste Bronze, von PHILIPP REITZ. 15 Tle. Kupfer, 2,34 Zinn, 1,82 Blei und 1 Antimon werden in üblicher Weise zusammengeschmolzen. Die Legierung wird wie gewöhnliche Bronze verarbeitet. (D. P.)

Über Milchwein (Kefir), von FRANZ KOGELMANN. Zur Erzeugung von Milchwein ist man nicht an den importierten Kefirpilz gebunden, — der gleiche Gärungserreger ist bei uns einheimisch und in der beim Buttermachen restierenden Flüssigkeit der sogen. „Buttermilch" enthalten. (Desgleichen in stark sauer gewordener Sahne.)

Mischt man etwa 1 Vol. dieser „Buttermilch" mit 1, auch 2 Vol., „süßer Milch" in einer Flasche, so tritt nach einigen Stunden lebhafte Gärung ein, die in ungefähr drei Tagen im wesentlichen beendet ist. Man hat eine nach Wein riechende, Alkohol, Kohlensäure, Milchsäure, Kaseïn etc. enthaltende Flüssigkeit, die nach allen bisherigen Untersuchungen identisch ist mit Kefir.

Somit kann jeder Patient oder Liebhaber dieses Getränkes sich Milchwein zu den allergeringsten Kosten selbst herstellen, ohne dabei auf den importierten, nicht gerade jedem zugänglichen „Kefirpilz" angewiesen zu sein.

Es dürften folgende praktische Winke behufs Erzeugung eines guten Produktes nicht ganz überflüssig sein: Die zu verwendende „süße Milch" soll von der Sahne nicht völlig befreit sein. Die Flaschen seien so groß, daß die Milch nur etwa zwei Drittel derselben füllt, und entsprechend stark im Glase. Die gärende Milch muß täglich öfters (mindestens dreimal) tüchtig geschüttelt werden, wobei man einen Kork fest aufsetzt, den man nachher lüftet, wobei die Kohlensäure heftig entweicht. Die geöffneten Flaschen müssen täglich, wenigstens zweimal etwa zehn Minuten in eine möglichst horizontale Lage gebracht werden, damit die Kohlensäure austreten und dafür Luft in die Flasche gelangen kann, da sonst die Gärung fast aufhört. Will man ein stark kohlensäurehaltiges Getränk, so unterläßt man gegen Ende das Umlegen der Flaschen. Um ein neues Quantum Milch zum Gären zu bringen, braucht man derselben nur etwa ein Fünftel ihres Volums schon in starker Gärung befindlicher oder fertiggegorener Milch zuzusetzen. Gärungstemperatur etwa zwischen + 9 bis 21° C. Am günstigsten ca. 15° C. (Deutsche medizin. Ztg.; Pharm. C.-H. **27.** 42.)

Inhalt: Berthelot, Chemische Neutralität der Salze 177; Phosphortrifluorid 178. — Berthelot und Werner, Bromsubstitutionsprodukte der Phenole 177; Isomerie in der aromatischen Reihe (Neutralisationswärme der mehratomigen Phenole) 177. — Blondlot, R., Transport von Kupfer (Stickstoffkupfer) 182. — Börnstein, E., Einw. von Quecksilberoxyd auf Glycerin 186. — Cleve, P. T., Samarium 182. — Ditte, A., Einw. von Antimonsulfür auf Schwefelkalium 178; Eigenschaften des Antimonsulfürs 180. — Divers, E. und T. Shimidzu, Mercurisulfite 182. — Draper, C. N., Unlöslichkeit von Bariumchlorid bei Gegenwart von Lithiumchlorid 181. — Gautier, H., Einw. von Chlor auf Chloralanhydrid 189. — Haslam, A. R., Verflüchtigung von Zink aus Neusilber 188. — Herzfeld, E. und E. Börnstein, Oxydation der Lävulose 187. — Israel, A., Propionsäureäthyläther 184. — James, S. W., Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther 186; Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton 186. — Jodin, V., Chlorophyll 181. — Joly, A., Unterphosphorsäure 177. — Klein, D., Tellurbrechweinsteine 184. — Kogelmann, F., Milchwein (Kefir) 192. — Michaelis, G. und W. T. Mayer, Darstellung von Chloroform und Essigsäure 186. — Moissan, H., Einw. von Chlor, Brom und Jod auf Phosphortrifluorid 178; Darstellung und Eigenschaften des Phosphortrifluorids 178. — Mond, L., Ammoniaksodaprozeß 189. — Osborne, T. B., Quantitative Best. des Niobiums 183. — Reitz, Ph., Säurefeste Bronze 192. — Smith, J., Gewinnung von Zinn aus verzinnten Eisenabfällen durch Elektrolyse 190. — Szymanski, F., Allylschwefelsäure 184. — Taylor, J., Bereitung von Chlorgas 178. — Teed, F. L., Kaliumchlorat 181. — Wasserleitungsröhrenreinigung 191. — Wyrouboff, G., Spaltung der traubensauren Salze 184.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 12 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 17. März 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

L. Lindet, *Über ein neues Lösungsmittel des Goldchlorids.* Goldchlorid löst sich in verschiedenen sauren Chloriden unverändert auf und krystallisiert daraus beim Abkühlen. Diese Chloride sind: Arsentrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Antimonpentachlorid, Zinndichlorid und Titandichlorid.

Die Goldchloridkrystalle bilden schiefe Prismen von schön dunkelroter Farbe; haben sie sich aus dem Antimon oder Arsenchlorid abgeschieden, so erreichen sie mitunter mehrere Zentimeter Länge. Die Löslichkeit von Goldchlorid in Arsentrichlorid beträgt 22 p. c. bei 160° und 2,5 p. c. bei 15°. Ähnlich ist die Löslichkeit in Antimonchlorid, viel schwächer aber in Zinn- und Titanchlorid. In Zinnchlorid z. B. beträgt sie nur 4 p. c. bei 150° und ist bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich Null.

Um diese Goldchloridkrystalle zu erhalten, bringt man in einen Kolben oder in eine Röhre schwammiges Gold mit dem betreffenden Chlorid zusammen, erhitzt bis nahe zum Siedepunkte des letzteren und läſst trocknes Chlor darauf einwirken, hierauf schmilzt man das Gefäſs zu und erhitzt es bei einer noch etwas höheren Temperatur. Mit Antimonpentachlorid ist das Verfahren noch leichter. Dasselbe greift Gold beim Erhitzen bis 180—200° in geschlossenen Röhren ohne die Mitwirkung von Chlor an und giebt krystallisiertes Goldchlorid. Das hierbei entstehende Antimontrichlorid bleibt einige Zeit im Pentachlorid gelöst, und man braucht nach Beendigung des Versuchs die Röhre nur umzukehren, um an dem einen Ende die von der Mutterlauge befreiten Goldchloridkrystalle, am anderen Ende das aus dem Pentachlorid auskrystallisierte Antimontrichlorid zu erhalten. Das krystallisierte Goldchlorid wird schlieſslich in einem Chlorstrome getrocknet; hatte man Arsenchlorür angewendet, so genügt eine Temperatur von 70—75°, bei Zinn- und Antimonchlorür dagegen muſs man auf 120° erhitzen.

Versuche mit Goldtribromid und den entsprechenden sauren Bromiden geben ähnliche Resultate. (Bull. Paris **45**. 149—51. 5. Febr.)

A. Joly, *Über ein Verfahren zur Darstellung der Orthophosphorsäure und zum Titrieren der Phosphor- und Arsensäure mittels verschiedener Indikatoren.* Seit einigen Jahren bedient sich der Vf. zur Darstellung der Phosphorsäure des folgenden ziemlich einfachen Verfahrens. Man löst in warmer Salzsäure reines Monoammoniumphosphat; beim Abkühlen scheidet sich Chlorammonium aus, welches in der konzentrierten Säure wenig löslich ist. Die saure Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von Phosphorsäure und Salzsäure, worin noch etwas Chlorammonium gelöst ist. Diese Flüssigkeit wird dekantiert, das Chlorammonium an der Filterpumpe abgesaugt und mit etwas Salzsäure wiederholt gewaschen; hierauf werden alle sauren Flüssigkeiten zusammengegossen, in einer Porzellanschale unter gelindem Erwärmen abgedampft und successive mit Salpetersäure versetzt, um das Ammoniak zu zerstören und die Salzsäure allmählich zu verjagen. Ist letzteres vollkommen erreicht, so vollendet man das Abdampfen in einer Platinschale, bis alle Salpetersäure verdampft ist; es bleibt dann eine sirupartige Flüssigkeit, welche zur Darstellung der beiden krystallisierten Hydrate der Orthophosphorsäure dienen kann,

indem man sie, nachdem ihre Zusammensetzung durch Titrieren bestimmt worden ist, in einen geeigneten Konzentrationszustand gebracht hat.

Das käufliche Ammoniumphosphat, $PO_8H_3.2NH_3$, ist zu unrein, um direkt zu dieser Darstellung benutzt werden zu können. Wenn es nicht arsenhaltig ist, löst man es in siedendem Wasser und setzt Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit gegen Orange eine schwach saure Reaktion zeigt. Beim Abkühlen erhält man dann Krystalle von Monoammoniumphosphat, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist und durch Umkrystallisieren leicht von den fixen Basen, die es enthält, befreit werden kann. Ist das käufliche Salz dagegen arsenhaltig, was meistens der Fall ist, so mufs man es zuvor nach den bekannten Methoden davon befreien.

Das Titrieren der Orthophosphorsäure kann in den meisten Fällen durch kaustische Alkalien mit genügender Schärfe geschehen, wenn man als Indikator Orange 3 benutzt (**82.** 529). Mit Phenolphtaleïn, welches eine Basicität in der Nähe von 2 angiebt, erhält man sehr ungenügende Resultate, denn der Farbenübergang erfolgt aus Hellviolett in Rotviolett; was das Blau CLB anbelangt, dessen Reaktionen Engel studiert hat, so ist es zu einer genauen Bestimmung ungeeignet. Folgende Volume von ein und derselben Natronlösung (1 Äq. = 2 l) waren nötig, um die Sättigung von 50 ccm einer Phosphorsäurelösung zu bewirken (1 Äq. = 6 l):

Orange	19,9	Gelb.
Phtaleïn	39,2	Sehr blafsviolett.
	40,1	Rotviolett.
Blau CLB ...	41,0	Graublau, dann Violett und fast vollständige Entfärbung, falls die erste Färbung wenig intensiv war.

Die Arsensäure giebt fast dieselben Resultate.

Zur Untersuchung von Phosphorsäure- und Arsensäurelösung behufs Feststellung der Zusammensetzung ihrer Hydrate bedient sich der Vf. seit längerer Zeit einer genaueren Methode. Nachdem man zu der sauren Flüssigkeit einige Tropfen Phtaleïn gesetzt hat, läfst man eine titrierte Barytlösung einfliefsen, bis ein gallertartiger Niederschlag entsteht. Dieser ist ein Tribariumsalz, welches in Berührung mit der umgebenden Flüssigkeit freiwillig oder durch Schütteln in einen krystallinischen Niederschlag des Dibariumsalzes übergeht. Setzt man langsam mehr Barytwasser hinzu, so erhält man einen neuen gallertartigen Niederschlag, welcher sich rasch umwandelt, und der Versuch ist beendigt, sobald ein Tropfen Barytwasser eine dauernde intensiv rote Färbung giebt.

Die Umwandlung des gallertartigen Niederschlages erfolgt bei der Arsensäure besonders rasch.

Engel hat seinen letzten Publikationen (S. 169 und 203) einen kurzen historischen Überblick über den Gebrauch der neuen Indikatoren vorausgeschickt und die Benutzung derselben als Reagens für verschiedene schwache Säuren studiert.

Der Vf. knüpft hieran einige historische Daten bezüglich seiner eigenen Untersuchungen, worauf hiermit verwiesen ist. (C. r. **102.** 316—18. [8.*] Februar.)

4. Organische Chemie.

P. Chautard, *Über den Jodaldehyd.* Der Jodaldehyd, der bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde, entsteht leicht durch Einwirkung von Jod auf Aldehyd, allein man kann diese Reaktion nicht zu seiner Darstellung benutzen, denn es ist unmöglich, ihn ohne Zersetzung von dem Jod und dem überschüssigen Aldehyd zu trennen. Man erhält dagegen leicht grofse Mengen dieses Körpers, wenn man auf in Wasser gelösten Aldehyd nicht Jod, sondern ein Gemenge von Jod und Jodsäure einwirken läfst, nach der Gleichung:

$$5(C_2H_4O) + 4J + JO_3H = 5(C_2H_3JO) + 3H_2O.$$

Man bringt zu diesem Zwecke in einen Kolben von 2 l Inhalt 50 g Jod, 20 g krystallisierte Jodsäure und 150 ccm einer wässerigen Lösung von Aldehyd (30 p. c.). Die Mischung erfolgt ohne Wärmeentwicklung. Der Kolben wird dann geschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Man beobachtet bald an den Wänden und am Boden des Gefäfses die Bildung von öligen Streifen, welche sich langsam vermehren, während das Jod sich löst. Nach einiger Zeit, welche im Sommer nicht länger als drei bis vier Tage und im Winter nicht länger als acht Tage dauert, ist das Jod verschwunden,

und die Reaktion beendigt. Die Masse ist homogen, weil der Jodaldehyd sich in Wasser bei Gegenwart von etwas freiem Aldehyd löst; man setzt hierauf etwa einen halben Liter Wasser zu, die Flüssigkeit teilt sich sehr scharf in zwei Schichten, welche man mittels eines Scheidetrichters trennt; die obere wässerige, welche einen Teil des Produktes gelöst enthält, ist schwach, die untere Schicht sehr dunkel gefärbt und besteht ausschliefslich aus Jodaldehyd. Die Ausbeute entspricht der theoretischen Menge. Um das Produkt von überschüssigem freien Jod zu trennen, schüttelt man seine ätherische Lösung mit reinem Quecksilber, wobei rotes Quecksilberjodid entsteht; der Äther wird verjagt, und man erhält eine nahezu farblose Lösung, welche man im Vakuum über Schwefelsäure trocknet.

Der Jodaldehyd, C_2H_3JO, ist mit dem Acetyljodid isomer. Er ist eine klare Flüssigkeit von öliger Konsistenz, flüchtig, nicht entzündlich, farblos, aber im Lichte rasch schwarz werdend. Bei 80° zersetzt er sich; er läfst sich selbst bei einem Druck von 20 mm nicht unzersetzt destillieren. Bei — 20° erstarrt er nicht. Er ist stark ätzend; seine Dämpfe greifen die Augen und die Atmungsorgane so heftig an, dafs man mit ihm nur an freier Luft arbeiten kann. Spez. Gew. 2,14 bei 20°. Der Jodaldehyd ist in allen Verhältnissen in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, kaltes Wasser löst ein wenig davon, anscheinend ohne Zersetzung. In keinem Falle konnte die Bildung eines Hydrates beobachtet werden. Natriumdisulfit und Jodaldehyd verbinden sich unter Entwicklung von Wärme zu einer krystallisierten Verbindung. Durch Kali und Natron in jeder Verdünnung wird der Jodaldehyd rasch in Jodoform umgewandelt. Die Einwirkung von wässerigem Ammoniak giebt Verbindungen aus der Reihe der Oxaldine. Das *Oxytrialdin*, $C_6H_{11}NO$, und das *Oxypentaldin*, $C_{10}H_{15}NO$, entstehen am leichtesten. Die letztere Base bildet sich leicht, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Jod und Jodsäure auf Ammoniumaldehydat einwirken läfst. Trocknes Ammoniak wirkt auf Jodaldehyd in alkoholischer oder in ätherischer Lösung in anderer Weise ein, doch sind hierüber noch keine bestimmten Versuche ausgeführt worden. Durch Säuren, selbst durch verdünnte, wird der Jodaldehyd momentan zersetzt. Durch Chlor und Brom wird Jod abgeschieden, indem erst gechlorte und gebromte Derivate und dann harzige Produkte entstehen. Naszierender Wasserstoff regeneriert den Aldehyd. Die Amine verbinden sich leicht mit dem Jodaldehyd: Anilin giebt den Körper $CH_3—CH(C_6H_5NH)_2$, Toluidin und andere Amine geben analoge Verbindungen. Setzt man zu einer Lösung von Jodaldehyd in absolutem Äther trocknes gepulvertes Cyankalium, so erhitzt sich das Gemenge unter Bildung von Jodkalium; durch mehrstündiges Erhitzen wird die Reaktion zu Ende gebracht und dann der Äther verjagt. Destilliert man den Rückstand, so erhält man bei ungefähr 100° eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem Geruche, deren Dämpfe beim Einatmen starken Kopfschmerz bereiten; es ist *Cyanaldehyd*, $CH_2—CN—COH$, isomer mit Cyanacetyl. (C. r. **102**. 118—20. [11.*] Januar.)

G. **André**, *Über einige Verbindungen des Acetamids mit Metallchloriden*. Acetamid, in einer kleinen Schale geschmolzen, löst leicht verschiedene wasserfreie Chloride, Bromide und Jodide; die Schwierigkeit aber, die Krystalle, welche sich beim Abkühlen bilden, von dem überschüssigen Acetamid zu trennen, hat den Vf. veranlafst, das Acetamid in alkoholischer Lösung anzuwenden. Auf diese Weise hat er folgende Verbindungen dargestellt:

$$C_4H_5NO_2CuCl;\quad C_4H_5NO_2.CdCl;\quad C_4H_5NO_2.2HgCl;\quad NiCl.2C_4H_5NO_2.2HO$$

und

$$CoCl.2C_4H_5NO_2.2HO.$$

Alle diese Verbindungen scheinen Additionskörper zu sein, ähnlich denen, welche das Ammoniak mit den Chloriden des Kupfers und Cadmiums bildet. (C. r. **102**. 115—18. [11.*] Januar.)

C. O'Sullivan, *Über die Zucker einiger Getreidesamen*. Der Vf. gesteht zu, dafs die in seiner Arbeit (S. 84) enthaltenen Resultate, sowie die Methoden der Untersuchung bereits durch Kjeldahl's Versuche bekannt sind, welche ihm zur Zeit der Publikation seiner Arbeit entgangen sind. (Chem. N. **53**. 56—57. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

W. La Coste und **C. Sorger**, *Über Para- und Orthophenylchinolin*. Darstellung des zur Gewinnung von p-Phenylchinolin nötigen Diphenyls und p-Amidodiphenyls. Darstellung und Verhalten des p-Phenylchinolins; Salze desselben. Additionsprodukte aus p-Phenylchinolin und Halogenalkylen: p-Phenylchinolinmethyljodid, p-Phenylchinolinäthyljodid. Derivate des p-Phenylchinolins, entstanden durch Anlagerung von Wasserstoff: Tetrahydroparaphenylchinolin, Chlorhydrat und Pikrat desselben, Nitrosoderivat, Acetyl- und Benzoylderivat; Methyltetrahydroparaphenylchinolin, Chlorhydrat, Jodhydrat und

Pikrat. Substitutionsprodukte des p-Phenylchinolins; Phenylchinolinsulfosäuren und Salze derselben.

2. *Darstellung und Verhalten* des o-Phenylchinolins; dessen Platindoppelsalz und Chromat. o-Phenylchinolinmethyljodid und dessen Platindoppelsalz. (Lieb. Ann. **230**. 1—42.)

J. Hastings Reed, *Über ein Dimethylnaphtochinolin.* Im Anschluſs an C. Beyer's Arbeit über ein Dimethylchinolin (**85**. 877) hat Vf. auf Veranlassung von E. v. Meyer begonnen, die aus Aceton, Paraldehyd und β-Naphtylamin durch Behandeln mit Salzsäure resultierende Base zu untersuchen. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N$ und ist ein weiſser, krystallinischer, in Alkohol und Äther leicht löslicher Körper, welcher bei 126—127° schmilzt und sich über 360° destillieren läſst.

Von den Salzen sind bis jetzt das Pikrat, das Dichromat und das Platindoppelsalz dargestellt und analysiert worden.

Das Pikrat, $(C_{15}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisiert in kleinen gelben Nadeln, die von Alkohol und Aceton sehr schwer aufgenommen werden; das Dichromat in kleinen rotgelben Nadeln, welche sich in kochendem Wasser sehr schwer, dagegen ziemlich leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und bei etwa 115° unter Zersetzung schmelzen. Ausführliche Mitteilungen über die Base und ihre Salze, sowie über ihr chemisches Verhalten sollen bald folgen. (Journ. prakt. Chem. **32**. 630—31. Leipzig. Dez. 1885.)

P. Herrmann und **B. Tollens**, *Über den Zucker der Schneebeeren (Symphoricarpus racemosa).* (Lieb. Ann. **230**. 50—55; Göttingen; C.-Bl. 1885. 565.)

George MacGowan, *Über einige Derivate des Schwefelharnstoffes.* In der Fortsetzung seiner Versuche über die Derivate der Methylsulfonsäure (**85**. 179) unterwarf der Vf. den Schwefelharnstoff der Einwirkung von Trichlormethylsulfonsäurechlorid, $CCl_3.SO_2Cl$. Wird dieses Chlorid einer kalten Lösung von Schwefelharnstoff zugesetzt, so tritt erst nach längerem Stehen eine Reaktion ein; beim Erwärmen aber löst sich das Chlorid unter Abscheidung von Schwefel allmählich. Setzt man das Chlorid zu einer kalten oder ziemlich kalten Lösung von Schwefelharnstoff in 80—90 p. c. Alkohol, so tritt starke Erwärmung ein, und reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle scheiden sich aus, deren Menge durch Zusatz von Äther noch zunimmt. Dieses Produkt ist Dischwefelharnstoffdichlorid, $(CSN_2H_4)_2Cl_2$ (Chlorsulfoharnstoff von Claus, Lieb. Ann. **179**. 139). Dieselbe Verbindung wird durch Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Mono- und Dichlormethylsulfonsäurechlorid und auf Phosphoroxychlorid erhalten, mit Acetylchlorid dagegen nicht.

Aus 90 prozentigem Alkohol krystallisiert sie unter dem Mikroskope in charakteristischen monoklinen Tafeln. Sie kann aus Wasser oder Alkohol nicht umkrystallisiert werden, da diese Lösungen Schwefel abscheiden. Eine konzentrierte wässerige Lösung, wenn sie mit Salzsäure angesäuert ist, kann dagegen unzersetzt erhitzt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung durchaus beständig.

Wird zu ihrer mäſsig konzentrierten, wässerigen Lösung verdünnte Salpetersäure gesetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von der Formel $(CSN_2H_4)(NO_3)_2$.

Dieselbe Verbindung erhält man auch aus den Mutterlaugen von der Darstellung des salpetersauren Schwefelharnstoffes, $CSN_2H_4.HNO_3$. Das Salz ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, etwas löslicher in Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol und Äther.

Es ist eine relativ beständige Verbindung und unterscheidet sich hierdurch von dem von Reinolds beschriebenen Nitrate des Schwefelharnstoffes. Die Unbeständigkeit des letzteren rührt nach des Vfs. Annahme von einem geringen Gehalte an freier Salpetersäure her. Durch eine Lösung von Kaliumnitrat wird aus dem obigen Nitrate in kalter wässeriger Lösung ein Niederschlag des oben erwähnten Dischwefelharnstoffdichlorids erhalten.

Eine kalte alkoholische Lösung von Schwefelharnstoff giebt auf Zusatz von Jodchlorid oder Jodtrichlorid dasselbe Dichlorid, indem sich Jod abscheidet. Wird letzteres mit Jodkalium in absolutem Alkohol suspendiert, so zersetzen sich beide zu Harnstoff, Chlorkalium und Jod.

Dischwefelharnstoffdijodid, $(CSN_2H_4)_2J_2$, wird gebildet, wenn man in einem Mörser reinen Schwefelharnstoff mit Jod im Verhältnis ihrer Molekulargewichte unter Zusatz von etwas Alkohol zu einer breiigen Masse verreibt. Die Reaktion gelingt am besten, wenn man nur kleine Mengen anwendet. Das so dargestellte Dijodid ist sehr beständig und läſst sich in trocknen Gefäſsen gut aufbewahren. Es krystallisiert in langen farblosen Prismen. Durch Wasser, Alkohol und Äther wird es unter Abscheidung von Jod zersetzt nicht aber durch Benzol. Erhitzt man die wässerige Lösung, oder versetzt man dieselbe mit Kali, so wird Schwefel abgeschieden. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet

sich in der Kälte kein Jod ab, wohl aber beim Erwärmen neben Schwefel. (Chem. N. **53.** 57. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

Arthur Michael und **George M. Palmer**, *Über gleichzeitige Oxydation und Reduktion mittels Blausäure.* Wird Benzil in alkoholischer Lösung mit Cyankalium und Salzsäure zusammengebracht, so findet unter Blausäureentwicklung der Übergang des ersteren in Benzaldehyd und Benzoesäureäthyläther nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5CO.COC_6H_5 + C_2H_5(OH) + HCN = C_6H_5.COOC_2H_5 + C_6H_5CHO + HCN.$$

Dieselbe Reaktion vollzieht sich beim Digerieren einer alkoholischen Benzillösung in geschlossenen Röhren bei 200° und bei Gegenwart von wenigen Kubikzentimetern einer konzentrierten Blausäurelösung.

Benzochinon liefert bei der gleichen Operation Hydrobenzochinon (Schmelzp. 168—169°) und Äthylhydrobenzochinon.

Wird Benzoin mit alkoholischer Blausäure auf 200° erhitzt, so erhält man Benzaldehyd nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CHO.HCOC_6H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5CH{OC_2H_5 \atop OH} + C_6H_5CHO$$

und

$$C_6H_5CH{OC_2H_5 \atop OH} = C_6H_5CHO + C_2H_5OH.$$

Nebenbei entsteht auch Benzoesäureäthyläther. Derselbe bildet sich, wie ein Versuch zeigte, aus dem Bittermandelöl unter der Einwirkung der Blausäure.

Phenanthrenchinon liefert bei der Reaktion eine Verbindung, welche von dem von Japp und Miller (Ber. Chem. Ges. **16.** 2418) beschriebenen Phenanthrenchinonhydrocyanid verschieden ist. (Amer. Chem. Journ. **7.** 189—194. Tufft's College. 20. Sept. 1885.)

E. Louise, *Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren, Alkoholen, Äthern und Chinonen der aromatischen Reihe.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **6.** 174—241; C.-Bl. **84.** 194. 564; **85.** 881. **86.** 38.)

G. Stallard, *Über die Monobromphtalsäure.* Guareschi und Meldola haben angenommen, daſs die Bromphtalsäure vom Schmelzpunkt 175° die Struktur 1:2:4 hat, indem sie die Formel COOH : COOH : Br = 1 : 2 : 3 der bei 139° schmelzenden Säure geben. Guareschi erhielt die Säure vom höheren Schmelzpunkt durch Oxydation des Bromnitronaphtalins, welches durch Bromieren des Nitronaphtalins erhalten war. Der Vf. fand aber, daſs, wenn man die NO_2-Gruppe aus Guareschi's Bromnitronaphtalin eliminiert, α-Bromnaphtalin gebildet wird, und daſs andererseits γ-Dibromnaphtalin (Schmelzp. 130°) entsteht, wenn man die NO_2-Gruppe durch Brom ersetzt. Hiernach nimmt er an, daſs die Bromphtalsäure vom Schmelzpunkt 175° die Struktur 1:2:3 hat; diese Ansicht wird dadurch unterstützt, daſs nach Krüger der Schmelzpunkt des Anhydrids der 1 : 2 : 3 Chlorphtalsäure höher liegt, als der der 1 : 2 : 4 Modifikation.

Diese Schluſsfolgerung steht mit Meldola's Ansicht von der Konstitution des Dibromnaphtylamins, welches aus Brom-β-Naphtylamin (von Liebermann's Bromnitronaphtalin) erhalten wurde, nicht in Einklang. (Chem. N. **53.** 55—56. 29. [21.] Januar. London. Chem. Soc.)

W. H. Perkin und **A. Calman,** *Benzoylessigsäure und einige ihrer Derivate.* Vierte Mitteilung (vergl. **85.** 302). In der Hoffnung, den Benzoylessigsäuremethyläther als krystallinische Substanz zu erhalten, stellten die Vff. denselben aus Phenylpropiolsäureäther und Schwefelsäure dar, allein sie erhielten ihn immer nur in öliger Form, und ebenso waren alle seine Derivate beschaffen.

Der Methylbenzoylessigsäureäthyläther wird beschrieben. Dieser wird durch PCl_5 in α-Methyl-β-Chlorzimmtsäureäthyläther, $C_6H_5—CCl:CCH_3.COOC_2H_5$, umgewandelt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung entsteht α-Methyl-β-Hydroxyphenylpropionsäure.

Hierauf beschreiben die Vff. den Propylbenzoylessigsäureäthyläther und dessen Umwandlung in Butylphenylketon durch Einwirkung von verdünntem, alkoholischem Kali; derselbe giebt beim Behandeln mit PCl_5 α-Propyl-β-Chlorzimmtsäureäthyläther. Schlieſslich machen die Vff. Mitteilungen über Isopropylbenzoylessigsäureäthyläther und Isobutylbenzoylessigsäureäthyläther. (Chem. N. **53.** 56. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

G. Bouchardat und **J. Lafont,** *Über eine neue Synthese des inaktiven Borneols.* Die Synthese des Borneolcamphers hat bereits Berthelot durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher und Baubigny durch Fixierung von Wasserstoff auf Campher ausge-

führt. Bis jetzt sind aber noch keine einwertigen Terpenkohlenwasserstoffe, wie Terpentinöl oder Camphene, direkt in Borneol umgewandelt worden. Den Vff. ist diese Synthese gelungen, indem sie Tereben oder inaktives Camphen durch Verbindung mit einer organischen Säure in einen Borneoläther verwandelten, diesen verseiften und dadurch ein inaktives Borneol, $C_{20}H_{16}(H_2O_2)$, erhielten.

Es wurde ein Gemenge von Tereben mit seinem anderthalbfachen Gewicht krystallisierbarer Essigsäure drei Stunden lang auf 100° erhitzt, so daſs beide Flüssigkeiten vollständig ineinander gelöst waren. Das Produkt wurde mit Wasser versetzt, um die Essigsäure abzuscheiden, schwach alkalisch gemacht und einer Reihe von fraktionierten Destillationen unterworfen. Auf diese Weise konnte man auſser Tereben vom Siedepunkt 156°, ein bei 215° siedendes Produkt isolieren, dessen Menge aber unter den angegebenen Umständen nur 5 p. c. von dem Gewichte des angewendeten Terebens war. Wenn man das Gemenge der Säure mit dem Tereben auf 150° erhitzt, so tritt die Verbindung weit rascher ein. Der bei 215° siedende Körper hat die Zusammensetzung eines Terebenacetats, $C_{20}H_{16}(C_4H_4O_4)$; er ist der Essigsäureäther eines Borneols und bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Thymianöl erinnert. Auf das polarisierte Licht ist er ohne Einwirkung; spez. Gew. 0,977 bei 0°. Von Kalilauge wird er durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohre verseift nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}(C_4H_4O_4) + KOHO = C_{20}H_{16}(H_2O_2) + C_4H_3KO_4.$$

7,1 g Camphenacetat gaben 1,6 g Essigsäure und Borneol, welches man durch Destillation reinigte.

Das vom Tereben sich ableitende Borneol, welches man demgemäſs inaktives *Camphenol* nennen kann, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und vollständig krystallinisch. Sein Geruch erinnert zugleich an Campher und an Pfeffer; es siedet bei 208—211° unzersetzt, sublimiert mit groſser Leichtigkeit bei 100° wie gewöhnlicher Campher und schmilzt bei 185,5—190°. Es ist inaktiv gegen das polarisierte Licht wie das Tereben und das Terebenacetat, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{18}O_2$. Mit Salpetersäure giebt es einen vollkommen inaktiven Campher:

$$C_{20}H_{18}O_2 + O_2 = C_{20}H_{16}O_2 + H_2O_2.$$

Alle Eigenschaften, mit Ausnahme der Wirkung auf das polarisierte Licht, stimmen also mit denen des Borneols überein. Um es vollkommen zu identifizieren, wurde es durch Erhitzen mit seiner fünfzehnfachen Menge gesättigter Salzsäure auf 100° in den Chlorwasserstoffäther verwandelt. Das erhaltene Chlorhydrat ist fest, gleicht im Aussehen dem Monochlorhydrat des Terpentinöls und des Camphens, besitzt auch dessen Geruch und siedet bei 207°; Formel: $C_{20}H_{16}(HCl)$. Es scheint identisch mit dem Chlorhydrat des Terebens oder inaktivem Camphen zu sein. Hierdurch ist das obige synthetische Produkt als inaktives Borneol oder Camphenol charakterisiert, da der Campher unter den gleichen Umständen keine Chlorwasserstoffverbindung giebt.

Nach den weiteren Untersuchungen der Vff. kann sich das inaktive Tereben oder Camphen mit einem Molekül einer einbasischen organischen Säure verbinden; die hierbei entstehenden Körper scheinen identisch mit den Äthern des inaktiven Borneols oder Camphenols zu sein. Sie gehen durch Verseifung in dieses Camphenol, $C_{20}H_{18}O_2$, über, während die analogen Verbindungen desselben Kohlenwasserstoffes mit den Hydrosäuren, z. B. mit Salzsäure bei der gleichen Behandlung den Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{16}$, regenerieren.

Die Vff. haben endlich auch die direkte Verbindung des Terpentinöls selbst mit Essigsäure bewirkt und dadurch zuerst ein Acetat und daraus ein aktives Borneol erhalten. Die Reaktion giebt aber kein einheitliches Produkt, sondern ist verwickelt. (C. r. **102**. 171—73. [18.*] Januar.)

L. Brieger, *Über basische Produkte in der Miesmuschel.* Die Isolierung der in den Miesmuscheln enthaltenen basischen Produkte wurde folgendermaſsen bewerkstelligt: Die zerquetschten Weichtiere wurden mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aufgekocht — die Schalen wurden durch Kochen für sich ausgezogen — und durch Dekantieren das Wasser von den festen Bestandteilen abgehebert. Die zur Sirupkonsistenz eingedampfte Flüssigkeit wurde wiederholt mit Alkohol extrahiert. Nur ein Teil des Giftes geht in den Alkohol hinein. Der in Alkohol nicht gelöste Rückstand wurde mit Soda neutralisiert, mit Salpetersäure sehr stark angesäuert und mit Phosphormolybdänsäure fraktioniert gefällt. Die Zerlegung des Phosphormolybdänsäureniederschlages muſste mit neutralem Bleiacetat vorgenommen werden, das Unlösliche wird abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und die wasserklare Lösung, mit wenig Salzsäure versetzt, eingedampft. Der Sirup wird wiederholt mit Alkohol erschöpft. Vom unlöslichen Rückstand wird ab-

filtriert und mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt. Der Platinchloridniederschlag wird in das Goldsalz verwandelt und das Filtrat nach Verjagen des Alkohols und Aufnehmen mit Wasser vom Platin durch Schwefelwasserstoff befreit.

Der in Alkohol gelöste Anteil des Miesmuschelntraktes wird mit Quecksilberchlorid (in alkoholischer Lösung) gefällt, vom Niederschlage abfiltriert, der Alkohol verdunstet, das Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff entfernt und mit Soda abgestumpft und dann wie oben weiter behandelt.

Vf. fand mehrere giftige und ungiftige Basen. 1. In dem wässerigen Rückstande sowohl als in dem alkoholischen Auszuge wurde das Chlorhydrat einer ungiftigen Base aufgefunden, welche in freiem Zustande ölig ist und ammoniakalisch riecht. Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab Zahlen, welche schliefsen lassen, dafs die Substanz in Beziehung steht zu den Cholinbasen.

2. In dem Platinchloridniederschlage wird durch Schwefelwasserstoff neben Salmiak noch eine salzsaure organische Base freigemacht, die in geringster Menge spezifische Giftwirkung zeigt. Das Chlorhydrat krystallisiert in Prismen und giebt mit Goldchlorid ein in gelben Krystalldrusen anschiefsendes Golddoppelsalz.

3. Das spezifische Gift dieser Muscheln, über dessen curareähnliche Wirkung bereits Schmidtmann, Virchow und Salkowski (**86**. 24) berichtet haben, wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Infolge dessen konnte dasselbe nur nach Eliminierung der beiden oben erwähnten Basen aus den wässerigen und alkoholischen Auszügen dargestellt werden. Die äufserst schwierige Reindarstellung liefs sich nur durch Goldchlorid bewerkstelligen. Neben einer allmählich krystallinisch werdenden Doppelverbindung schied sich dabei stets noch ein rotes Öl aus, das hartnäckig die Krystalle umschlofs. Erst durch wiederholtes Erwärmen mit Salzsäure, Filtrieren etc. gelang es, das Öl zu entfernen, und das krystallinische Aurat in einer für die Analyse geeigneten Form zu gewinnen. Dasselbe präsentiert sich mikroskopisch in Würfeln und hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}NO_2AuCl_4$. Der Schmelzpunkt des Aurats liegt bei 182°. Das aus dem Goldsalz hergestellte Chlorhydrat krystallisiert in Tetraedern. Die üblichen Alkaloidreagenzien bewirken in den Lösungen dieses Chlorhydrates, wenn überhaupt, nur ölige Präcipitate. Die durch Kali in Freiheit gesetzte Base riecht widerlich, verliert aber beim ruhigen Stehen an der Luft rasch diesen durchdringenden Geruch und ist dann ungiftig. Durch Destillieren mit Kali wird diese giftige Base zerstört, in der Vorlage befindet sich nur ein aromatisch riechendes, nichtgiftiges Produkt. Die giftige Base, $C_6H_{15}NO_2$, nennt Vf. vorläufig *Mytilotoxin.*

4. Die durch Goldchlorid als Öl sich ausscheidende Doppelverbindung wird im Exsiccator langsam fest, ohne aber je krystallinisch zu erstarren. Der Goldgehalt des nach Möglichkeit gereinigten erstarrten Öles beträgt 36,73 p. c., bei 100° ist es geschmolzen. Ein anderes hellgelb gefärbtes Öl, welches nach einiger Zeit erstarrte, lieferte 41,08 p. c. Au.

Die daraus dargestellte salzsaure Base zeigt gleichfalls keine Neigung zur Krystallisation. Das Chlorhydrat, Meerschweinchen injiciert, wirkt giftig.

5. Neben diesem Körper kommt noch ein rotes amorphes Goldsalz vor, das, wenn einmal ausgeschieden, schwer in Wasser löslich ist. Es enthält 31,71 p.c. Au. Möglicherweise sind diese Harze nur verunreinigte Produkte.

6. In dem durch Phosphormolybdänsäure nicht fällbaren Anteil ist eine flüchtige ungiftige, in ihrem Geruche an Kakodyl erinnernde Base vorhanden, die ein in Nadeln krystallisierendes Golddoppelsalz liefert, dessen Bestimmung in Bälde erfolgen wird. (D. Med. Wochenschr. **11.** 907—908.)

Eug. Varenne, *Untersuchungen über die Koagulation des Albumins.* Der Vf. teilt Versuche mit, welche zeigen, dafs wechselnde Mengen verschiedener Salze auf die Koagulation des Hühnereiweifses einen bedeutenden Einflufs ausüben können; einige davon bewirken die Koagulation in der Kälte, andere verhindern sie selbst bei 100°. Das Eiweifs, nach der Methode von Wurtz dargestellt, giebt eine erste Koagulation bei 60° und dann eine zweite bei 75°. Ist es aus einem frischen und mit destilliertem Wasser (1 Tl. Eiweifs auf 700—800 ccm Wasser) gut geschlagenen Ei dargestellt, so koaguliert es bei denselben Temperaturen. Eine gröfsere Verdünnung verzögert die Koagulation. Die Koagulation erfolgt in einer oder zwei Phasen je nach der Natur oder der Menge des zugesetzten Salzes. Die erste wird durch einen mehr oder weniger dichten Schleier angedeutet, welcher der Koagulation des reinen Eiweifs bei 60° entspricht. Bei der zweiten entstehen Flocken, ohne Zweifel der bei 75° stattfindenden Koagulation entsprechend. Vielleicht rühren diese beiden Erscheinungen von der succesiven Koagulation des Paraglobulins und des Serins her. Auf diesen Fall will der Vf. später nochmals zurückkommen. Die Salze, welche der Vf. untersucht hat, lassen sich in drei Abteilungen einteilen: 1. indifferente, 1. solche, welche die Koagulation verzögern oder verhindern, und 3. solche, welche die Koagulation begünstigen.

Zur ersten gehören Ammoniummolybdat, Kaliumchlorat, Natriumsulfat, Mangansulfat; zur zweiten: Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Natriumhyposulfit, Jodkalium, Quecksilberdijodid gelöst in Jodkalium, Natriumarsenat, Natriumborat und Ferrosulfat; zur dritten Kadmiumsulfat, Uranacetat, Kupfersulfat, Bariumchlorid, Bariumnitrat, salpetersaurer Harnstoff und Brechweinstein. (C. r. **102**. 129—39.)

R. Lloyd Whiteley, *Über die chemische Formel des Wollkeratins*. (Chem. N. **53**. 57. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Adrian J. Brown, *Über die chemische Wirkung der Reinkulturen von Bacterium aceti*. Der Vf. beschreibt zuerst seine Methode zur Darstellung der Reinkulturen und knüpft hieran Mitteilungen über das Wachstum und die morphologischen Eigenschaften dieses Organismus. Die verschiedenen, von ihm erhaltenen Formen stimmen mit den Abbildungen von Hansen und Zopf überein. Das Ferment gehört zu den Aërobien.

Nachdem der Vf. gezeigt, daſs das Bacterium aceti den Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert und diese weiterhin zerstört, so beschreibt er die Einwirkung des Fermentes auf andere Alkohole derselben Reihe. Normaler Propylalkohol wird leicht zu Propionsäure oxydiert, Methylalkohol aber nicht angegriffen, ebensowenig werden isoprimärer Butylalkohol und Amylalkohol verändert.

Die Untersuchungen wurden weiter auf die Einwirkung des Fermentes auf Kohlehydrate ausgedehnt. Dextrose wird leicht angegriffen, doch bildet sich dabei weder Alkohol noch eine flüchtige Säure, das einzige Produkt scheint Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7$, zu sein. Rohrzucker wird nicht angegriffen, selbst dann nicht, wenn das Ferment sich in ihm entwickelt, ebenso verhalten sich Milchzucker und Stärke. Mannit wird vollständig in Lävulose umgewandelt. Dabei wird zugleich eine kleine Menge eines die Kupferlösung reduzierenden Körpers gebildet, welcher aber ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht ist. Eine Säure entsteht nicht, die Lävulose wird also durch das Ferment nicht weiter angegriffen. Hierdurch zeigt sich ein bestimmter Unterschied zwischen Dextrose und Lävulose. (Chem. N. **53**. 55. 29. [21.] Januar. London. Chem. Soc.)

Finkelnburg, *Das Filter Pasteur-Chamberland*. Um den Grad von Keimfreiheit des im Chamberland'schen Apparat (**84**. 711) filtrierten Wassers genauer festzustellen, wurden nach vorheriger Sterilisierung des Porzellancylinders Proben des ablaufenden Wassers unter den bekannten Vorsichtsmaſsregeln auf Platten mit erwärmter und frisch sterilisierter Fleischwasserpeptongelatine und mit Blutserumgelatine ausgesät und gemischt, während auf anderen Platten in gleicher Weise das unfiltrierte Wasser ausgesät wurde. Vormittags der Schelde entnommenes Wasser erzeugte auf diesen Platten eine so massenhafte Pilzvegetation, daſs behufs Ermöglichung der Zählung nach Koch's Methode der Versuch unter Verdünnung mit der 50fachen Menge sterilisierten destillierten Wassers wiederholt werden muſste und sich dann aus der Kulturkolonie der Gehalt auf 5—6000 Keime in 1 ccm des Scheldewassers berechnen lieſs. Dieses Wasser verlor, wie durch wiederholte Versuche sich ergab, während seines Durchganges durch das Chamberland'sche Filter gänzlich seinen Gehalt an Keimen, und das Resultat blieb das gleiche, als statt neuer Porzellancylinder solche verwandt wurden, welche bereits Monate lang Dienste gethan hatten. Alle zurückgehaltenen Unreinigkeiten sind auf der äuſseren Fläche des Cylinders abgelagert und können leicht entfernt werden.

Der Durchgang des Wassers durch die Porzellanschicht geschieht bei mangelndem Wasserdruck nur langsam und tropfenweise, bei $1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ Atmosphären lieferte dagegen jeder Filtercylinder stündlich 2—3 l Wasser, ein Apparat von fünf Cylindern somit in 24 Stunden 240—360 l. Ob bei Anwendung noch stärkeren Druckes das durchgetriebene Wasser noch die gleiche Keimfreiheit bewahren werde, bleibt zu ermitteln. Um auch an Orten ohne Wasserleitung den zur Lieferung erheblicher Filtratmengen erforderlichen Druck zu beschaffen, hat die Firma Chamberland tragbare Druckpumpen hergestellt, welche mit dem Filterapparat zu verbinden sind. Solche, mit Druckpumpen versehene Apparate hat z. B. die belgische Regierung bereits bei den diesjährigen Manövern ihren Truppen mitgegeben.

Das Pasteur-Chamberland'sche Filter gewährleistet nach diesen Versuchen eine zuverlässige Unschädlichmachung jedes irgendwie mit Krankheitskeimen infizierten Genuſswassers und wird daher namentlich bei Epidemien verdienen, an allen Orten, welche auf Wasser von zweifelhafter Herkunft und Reinheit angewiesen sind, eine wichtige Rolle zu spielen. Auſserdem wird es sich vielleicht zu anderen Zwecken, sogen. Sterilisierung von

Flüssigkeiten eignen, z. B. zur Konservierung des Weines, anstatt der bisherigen „Pasteurisierung“ sowie zur Herstellung keimfreier Versuchsflüssigkeiten im Laboratorium. (C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspfl. **5.** 24—28.)

G. Bonnier und **L. Mangin**, *Chlorophyllwirkung im Ultraviolett.* Die Vf. teilen Versuche mit, durch welche der Beweis geliefert wird, daſs die Chlorophyllwirkung, d. h. also die Absorption von Kohlensäure und Ausscheidung von Sauerstoff auch im Ultraviolett, also im nichtsichtbaren Teile des Spektrums stattfinden. (C. r. **102.** 123—26. [11.] Januar.]

O. Bütschli, *Bemerkungen über einen dem Glykogen verwandten Körper in den Gregarinen.* In dem Entoplasma der Gregarinen, jener eigentümlichen bei Myriopoden, Krustaceen und anderen Tieren gefundenen niederen Lebewesen, finden sich in dichter Menge Körnchen, welche Eigenschaften zeigen, aus denen hervorgeht, daſs dieser Gregarinenkörper thatsächlich ein naher Verwandter des Glykogens ist, daſs er aber mit demselben nicht identisch sein kann. Vf. bezeichnet ihn als *Paraglykogen.* Die physiologische Rolle dieses so massenhaft abgeschiedenen Körpers besteht wahrscheinlich darin, als aufgespeicherter Nahrungsstoff zu dienen. (Ztschr. f. Biolog. **21.** Heft 4; D. Med. Ztg. **6.** 1144.)

· **Ph. Sembritzky,** *Beitrag zur Chemie der Milch.* Die Häutchenbildung in der Milch betreffend, hat Vf. gefunden, daſs der das Häutchen bildende Körper sich nur an der Oberfläche der Milch abscheidet, aber niemals an den Wänden des Glas- oder Porzellangefäſses. Die Abscheidung des Häutchens wird nicht durch besondere Temperaturbedingungen verursacht. Das Häutchen bildet sich nur an einer an Gasräumen grenzenden Milchfläche, wobei bemerkenswert ist, daſs das Gas durchaus nicht gerade Sauerstoff zu sein braucht. Entfernt man die schon gebildeten Häutchen, so bilden sich während des Erhitzens der Milch immer wieder neue. Die Bildung der Häutchen beginnt bei 50° C. Wenn Milch im Wasserbade erhitzt wird, ohne daſs man das Häutchen entfernt, und läſst dann langsam erkalten, so nimmt die Häutchenbildung um so längere Zeit in Anspruch, je tiefer die Temperatur sinkt, und hört bei 50° gänzlich auf. Von sehr groſsem Einfluſs ist ferner die Temperatur des Luft- oder Gasraumes über der Milch: Abkühlung des Luftraumes über der Milch ist zwar keineswegs Bedingung für die Häutchenbildung, diese erfolgt aber um so rascher, je kühler die darüber lagernde Luftschicht ist. Wenn Milch mit mehr als dem doppelten Volum Wasser versetzt wird, bleibt die Häutchenbildung überhaupt aus. Die Frage, ob zur Deckung der aus einem bestimmten Quantum Milch entfernbaren Häutchen das Serumalbumin desselben Quantums Milch überhaupt ausreicht, muſste schon nach dem oberflächlichen Anblick all' dieser Häutchen verneint werden. Von einer Milch mit 3,5 p. c. Caseïngehalt und 0,4 p. c. Albumingehalt wurden 200 ccm in einem Becherglase erhitzt und successive 50 Häutchen entnommen, womit die Grenze noch nicht erreicht war. Die enthäutete Milch enthielt noch 2,55 p. c. Caseïn, die Häutchensubstanz betrug 1,02 p. c. der Milch, übertrifft also den Albumingehalt der Milch um mehr als das $2^1/_2$fache; es muſs sich, da die enthäutete Milch fast 1 p. c. weniger Caseïn enthält, als die nicht enthäutete, ein beträchtlicher Teil des sonst als Caseïn auftretenden Körpers an der Bildung der Häutchen beteiligt haben. Milch, bei welcher durch fortwährendes Erhitzen und zugleich Entfernen der Häutchen die Grenze der Oberflächenkoagulation herbeigeführt worden war, enthält noch immer Caseïn, aber in anscheinend sehr geringer Menge, aber kein Albumin. Die Abgrenzung zwischen Albumin und Caseïn erscheint nach diesen Erfahrungen weniger einfach, als man gewöhnlich annimmt, da offenbar auch Caseïn unter gewissen Umständen sich durch Hitze abscheiden läſst, und da andererseits das sogen. Serumalbumin der Milch, wenn es einfach durch Hitze koagulierte, sich nicht an der Oberfläche, sondern eher durch die ganze Milch verteilt abscheiden muſste. Vielmehr scheint die Milch an sich überhaupt keinen durch bloſse Hitze koagulierenden Eiweiſskörper zu enthalten; es sind vielmehr bestimmte, zur Zeit noch nicht befriedigend zu übersehende Bedingungen nötig, welche eine Oberflächenkoagulation der Milch herbeiführen. (Inaug. Dissertat. Königsberg; D. Med. Ztg. **7.** 56.)

W. v. Knieriem, *Über die Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus* (vgl. C.-Bl. **85.** 168). (Ztschr. f. Biolog. **21.** Heft 4; D. Med. Ztg. **7.** 80.)

M. Wahl, *Mitteilungen über bakteriologische Untersuchungen der Essener Abwässer.* (C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspfl. **5.** 18—23. Essen.)

Wiebe, *Die Reinigung städtischer Abwässer zu Essen, insbesondere mittels des Röckner-Rote'schen Verfahrens.* (Vortrag, gehalten auf der Generalvers. des Niederrhein. Vereins f. öffentl. Gesundheitspfl. zu Essen am 31. Okt. 1885. C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspfl. **5.** 1—18.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. **Brown,** *Notizen über die Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Universität Virginia.* Nr. XIV. (vgl. Chem. N. 1872—84.). Folgende Analysen wurden ausgeführt:

1. **C. G. Memminger,** *Über ein Siliciumplatin.* Vf. hat gepulverten Topas in einem Platintiegel, welcher sich in einem mit Magnesiafüllung ausgestatteten Graphittiegel befand, im Windofen erhitzt. Dabei wurde der Platintiegel zerstört; es fanden sich in der Schmelzmasse zinnweiſse Kügelchen von unregelmäſsig blättriger Struktur vor, welche die Härte 5 und ein spez. Gew. 18,97 besaſsen und 96,49 p. c. Platin, 0,78 p. c. Eisen, 0,21 p. c. Magnesium, 1,61 p. c. Silicium enthielten. Betrachtet man das Eisen und Magnesium als Verunreinigungen, so kommt dem Siliciumplatin die Zusammensetzung $Pt_{17}Si_2$ zu.

2. **R. W. Baker,** *Analyse eines Berylls von Amelia, Virginia.* Der Beryll enthielt 65,24 p. c. SiO_2, 17,05 p. c. Al_2O_3, 2,2 p. c. Fe_2O_3, 12,64 p. c. BeO, 0,57 p. c. CaO, 0,68 p. c. Na_2O und 2,70 p. c. H_2O. Dem Beryll kann man die Formel $H_2Be_5Al_4Si_{11}O_{34}$ zuerteilen.

3. **C. G. Memminger,** *Analyse eines Allanits von Nelson Co., Virginia.* Derselbe hatte eine Härte von 6 und ein spez. Gew. 3,59. Er enthielt:

SiO_2	30,04 p. c.	FeO	9,89 p. c.
SnO_2	0,17 „	MnO	Spur
Al_2O_3	16,10 „	CaO	13,02 p. c.
Ce_2O_3	11,61 „	MgO	1,11 „
Di_2O_3	5,39 „	Na_2O	0,28 „
Sa_2O_3	4,11 „	K_2O	0,02 „
Fe_2O_3 . . .	5,06 „	Wasser . . .	2,56 „

Als allgemeine Formel für diese Spezies kann man annehmen: $R_5^{II}(R_2)_3^{VI}H_4Si_6O_{28}$.

4. **E. P. Valentine,** *Über ein Zersetzungsprodukt von Allanit, eine Abart von Kaolin von Nelson Co., Virginia.*

5. **L. G. Patterson,** *Analyse eines faserigen Bisilicates von Nelson Co., Virginia.*

6. **M. Bird,** *Über ein Chlorit von Albemarle Co., Virginia.* Dasselbe enthält 23,52 p. c. SiO_2, 22,35 p. c. Al_2O_3, 1,92 p. c. Fe_2O_3, 28,78 p. c. FeO, 0,32 p. c. MnO, 0,39 p. c. CaO, 10,79 p. c. MgO und 11,28 p. c. Wasser. Das Mineral leitet sich von der allgemeinen Formel $R_9^{II}(R_2)_3^{VI}Si_5O_{28} + 8H_2O$ ab, in dem das Verhältnis von Sauerstoff, zu $R^{II}:(R_2)^{VI}:Si:H_2 = 9:9:10:8$ ist, also nahezu gleich demjenigen im Corundophilit, in welchem Dana dieses Verhältnis $1:1:1:{}^5/_6$ bestimmte. (Amer. Chem. Journ. **7.** 172—81.)

G. H. Bailey, *Analyse des Koppit.* Der Vf. erhielt folgende Resultate:

		Knop und Rammelsberg.
Nb_2O_5	61,4	62,18
TiO_2	0,72	—
ThO_2	—	3,0
ZrO_2	3,39	—
Oxyde Ce, La, Di	6,89	6,69
FeO	3,01	1,80
CaO	16,62	16,00
MgO	1,61	0,4
Na	3,58	5,58
K	0,36	4,23
F	nicht bestimmt	6,23

(Chem. N. **53.** 55. 29. [21.] Januar. London Chem. Soc.)

C. Zincken, *Die Vorkommen von Erdöl, Asphalt, Kohlenwasserstoffgasen, bituminösen Schiefern, Steinkohlen etc. in Amerika.* Nach Höfer, Zincken, Williams, Peckham etc. (Österr. Ztschr. **34.** 51—53. 88—92 und 109—111.)

Fr. Thabuis, *Analyse des Absatzes in dem Mineralwasser von Chabetout.* (C. r. **101.** 1163—64. [7.*] Dez. 1885.)

7. Analytische Chemie.

R. Engel, *Indikatoren für die verschiedenen Energien der mehrbasischen Säuren.* Ähnliche Thatsachen, wie die in der früheren Mitteilung beschriebenen, beobachtet man, wenn man das Poirrierblau, CLB, als Indikator für mehrbasische Säuren benutzt.

1. *Borsäure.* Alle bekannten Indikatoren wechseln in Borsäure die Farbe schon, bevor die Neutralisation von BO_3H vollendet ist. Der Borax verhält sich gegen Lackmus, Orange 3, Phenacetolin und Phenolphtaleïn wie ein Alkali, und ROBERT F. THOMSON (Chem. N. 1883, 135) hat gezeigt, dafs man mit Orange 3 und titrierter Säure das mit der Borsäure verbundene Alkali ebenso genau bestimmen kann, als handelte es sich um ein alkalisches Carbonat. Das lösliche Blau dagegen ändert seine Farbe erst mit der vollkommenen Neutralisation der Säure BO_2H. Es deutet sogar die Tendenz der Säure BO_3H_3 an, sich mit einem zweiten Molekül Kali zu verbinden. 100 Tle. einer Halbnormallösung von Borsäure brauchten 53 Tle. Normalkali (nach der Theorie 50 für BO_2K). Demnach ist der Borax, der sich allen fremden Indikatoren gegenüber wie ein Alkali verhält, dem Poirrierblau gegenüber eine Säure.

2. *Phosphorsäure.* Diese erscheint gegen Orange 3 als einbasische, gegen Phenolphtaleïn als zweibasische und gegen das lösliche Blau als dreibasische Säure. Da alle dreibasischen Phosphate durch Wasser aufserordentlich leicht zersetzt werden, so erfolgt der Übergang gegen das Ende der Reaktion allmählich. 100 Tle. einer konzentrierten Lösung von Natriumphosphat verlangen mit Orange Nr. 3 59 Tle. titrierte Schwefelsäure, mit Blau dagegen 50 Tle. Das Dinatriumphosphat ist gegen Orange Nr. 3 alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Blau sauer.

3. *Arsensäure* verhält sich ganz wie Phosphor.

4. *Phosphorige Säure* ist einbasisch gegen Orange 3, zweibasisch gegen lösliches Blau und Phenolphtaleïn.

5. *Unterphosphorige Säure* zeigt die Tendenz einer zweibasischen Säure.

6. *Kohlensäure* ist gegen Blau zweibasisch, so dafs z. B. Kaliumdicarbonat, welches sich gegen Lackmus und Orange 3 wie ein Alkali verhält, mit löslichem Blau titriert werden kann, wie eine Säure mit einer Kalilösung. 100 Tle. einer normalen Lösung von Kaliumdicarbonat verlangten 101 Tle. Normalkali.

7. *Oxybenzoesäure.* Die Salicylsäure ist gegen alle Reagenzien zweibasisch, wie die Milchsäure. Die neuerlich von BERTHELOT und WERNER ausgeführten thermischen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dafs sich die Isomeren der Salicylsäure anders verhalten. Folgendes sind die Resultate, die mit p-Oxybenzoesäure erhalten wurden. Ein und dasselbe Volum einer Lösung derselben verhielt sich gegen die verschiedenen Reagenzien folgendermafsen.

Mit Orange Nr. 3 trat progressiv Farbenübergang vom vierten Tropfen Kalilösung an ein; mit Phenolphtaleïn waren 17 Tle. Normalkali nötig, um den Farbenübergang hervorzubringen, gegen Lackmus 14 Tle. und gegen Blau 28,5 Tle. Während also die Salicylsäure gegen kein Reagens ihre Phenolfunktion erkennen läfst, zeigt sich die isomere p-Oxybenzoesäure gegen Lackmus einbasisch und gegen Blau zweibasisch. (C. r. **102.** 262—64. [1.*] Februar.)

Georg Lewin, *Mikrochemischer Nachweis von Cholesterinfett in der Körnerschicht der Epidermis* (Berl. Klin. Wochenschr. **23.** 22—23.)

Périllon, *Schnelle Bestimmung von Kohlenstoff*, Phosphor, Mangan, Silicium, Schwefel, Arsen, Kupfer, Wolfram und Chrom in Eisen, Stahl und Eisenhüttenprodukten. (Bull. de la Soc. de l'industr. Minér. 1884. livr. 1; B. u. H.-Ztg. **45.** 6—8. 20—22 u. 30—32.)

F. Stolba, *Aufschliefsen der Silikate.* Das Silikat wird mit etwa 4 Tln. kohlensaurem Natrium innig gemischt und in bekannter Art behandelt, bis es bei Glühhitze keine weitere Einwirkung erleidet. Alsdann überschichtet man die glühende Masse mit seinem halben bis gleichen Volum vorher abgeknisterten Chlornatriums und erhitzt bei bedecktem Platintiegel, bis es ruhig fliefst. Sobald der Inhalt des Platintiegels eine dünnflüssige Masse darstellt, wird derselbe auf eine passende Unterlage entleert und, wenn hinreichend erkaltet, mit heifsem Wasser gekocht. Die Masse zergeht bis auf die vorhandenen, im Wasser unlöslichen Stoffe, ungemein rasch und wird hierauf in bekannter Art mit Salzsäure behandelt, zum Trocknen abgedampft etc. (Sitzungsber. d. böhm Ges. d. Wisschsch. 1885. 16. Oktober.)

Finkener, *Unterscheidung des Barytweifses von anderen weifsen Materialien.* Die zu untersuchende Substanz wird mit Wasser zu einem Teig angerührt und dann mit ca. der 30fachen Menge fünfprozentiger Salpetersäure geschüttelt. Entsteht ein Teig, welcher sich wie Thon anfühlt, aber nicht danach riecht und sich in der Salpetersäure nicht löst,

so hat man es mit Barytweifs zu thun. Blei- und Zinkweifsfarben, sowie natürlichen Schwerspat, Strontiumcarbonat, Strontiumhydroxyd, Magnesit, Schlemmkreide und Chinaclay zeigen ein ganz anderes Verhalten. (Mitt. d. Königl. techn. Versuchsanstalt Berlin. 1885. 160.)

A. H. Low, *Volumetrische Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium.* Diese Methode ist eine Modifikation des STEINBECK'schen Verfahrens (1879). Man erhitzt 1 g Substanz mit 7 ccm Salpetersäure und 5 ccm Schwefelsäure in einem Kolben von etwa 250 ccm Inhalt bis zum Austreiben der ersteren, wobei sich anwesender Schwefel entweder teils verflüchtigt oder im Halse des Kolbens sich kondensiert. In der Flüssigkeit ausgeschiedener Schwefel wird zur Kugel geschmolzen, wo er dann kupferfrei ist. Nach hinreichender Abkühlung fügt man zur Lösung 25 ccm Wasser und 6 g Handelszink in kleinen Stückchen zu einem Haufen, läfst fünf Minuten stehen, fügt 50 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure hinzu und läfst sich unter Ausscheidung des Kupfers das Zink vollständig auflösen, indem man mit Schwefelwasserstoffwasser die vollständige Fällung des Kupfers kontrolliert. Bei Anwesenheit von Wismut, Antimon etc. erscheint letzteres mifsfarbig. Man dekantiert dasselbe zweimal mit Wasser, fügt zum Rückstand (Kupfer, Blei, Antimon, Silber, Gold, Gangarten etc.) genau abgemessen 5 ccm reine Salpetersäure und erhitzt bis zum Austreiben allen roten Rauches. Dann fügt man einen Tropfen starke Salzsäure hinzu, und wenn etwa 1 p. c. oder mehr Silber anwesend, noch einen Tropfen, verdünnt mit Wasser, filtriert, setzt zum Filtrat 10 ccm starkes Ammoniak, welches dann im Überschufs vorhanden ist, und, wenn nicht mehr als 2—3 p. c. Kupfer nach der Intensität der Färbung vorhanden, 125 ccm destilliertes Wasser und filtriert. Bei mehr Kupfer verdünnt man auf 150 ccm, filtriert, fügt titrierte Cyankaliumlösung so lange hinzu, bis noch einige Kubikzentimeter bis zur Beendigung der Reaktion fehlen, verdünnt auf 180 ccm und beendigt die Titration bis zum Eintritt einer schwachen Lilafarbe auf weifsem Untergrund. Von der Cyankaliumlösung entspricht 1 ccm etwa $^1/_2$ p. c. Kupfer, wo dann 55—60 g des Handelssalzes sich im Liter befinden. Man bewahrt die mit einer Schicht Steinöl bedeckte Normalflüssigkeit an einem schattigen Orte auf. Zur Bestimmung ihrer Stärke löst man 0,3—0,5 g reines Kupfer in 5 ccm starker reiner Salpetersäure, vertreibt die roten Dämpfe, verdünnt, fügt 10 ccm starkes Ammoniak hinzu, kühlt ab, titriert bis kurz vor dem Ende, fügt 180 ccm Wasser hinzu und titriert fertig. Ist der Gehalt an Silber bekannt, so braucht dasselbe nicht durch Filtrieren beseitigt zu werden und ist das Endresultat durch eine Korrektion richtig zu stellen, indem 2 Ag = Cu oder 1 p. c. Ag = 0,3 Cu. Ist Arsen etc. in gröfserer Menge vorhanden, so wird dasselbe nur teilweise durch das Zink nidergeschlagen und wirkt ein wenig auflösend auf das gefällte Kupfer. Man nimmt dann zweckmäfsig die erste Dekantation so rasch als möglich vor, nachdem sich alles Zink gelöst hat. (Colorado Scient. Soc. **1**. 17; B.- und H.-Ztg. **45**. 53—54.)

S. Bein, *Zur Asphaltanalyse.* (Rep. anal. Chem. **6**. 33—36. Mitte Januar. Hannover. Untersuchungsamt.)

Otto Hehner, *Zur Honigprüfung.* Von einer englischen Firma, A. LYLE & Co., wird seit einiger Zeit ein aus Rohrzucker bereiteter, sogen. „Kunsthonig“ (Artficial honey) auf den Markt gebracht, welcher wie der natürliche Honig aus Dextrose und Lävulose besteht und letzterem mit Ausnahme des Geschmacks und Geruchs fast gleich steht.

Zur chemischen Unterscheidung dieses Produktes von natürlichem Honig kann jedoch das vollständige Fehlen der Phosphorsäure gelten. Während nämlich reiner Naturhonig 0,014—0,035 p. c. Phosphorsäure enthält, geben 50 g des LYLE'schen Kunsthonigs noch keine Spur Phosphorsäure. Andererseits sind die Glykosemischungen, welche aus Stärke bereitet werden und ebenfalls als Honigsurrogate dienen, reicher an Phosphorsäure und enthalten 0,085—0,107 p. c. davon. Diese letzteren unterscheiden sich aber von dem natürlichen, sowie von dem LYLE'schen Kunsthonig dadurch, dafs ihre Asche stets neutral reagiert, während die Asche der ersteren stark alkalisch ist. (The Analyst 1885, 217; Rep. anal. Chem. **6**. 41—42.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Anwendung der Elektrizität zum Versilbern oder Vergolden, von G. Zinin. Die gewöhnlichste, wenn nicht die einzig gebräuchliche Art des Versilberns der Metallgegenstände ist heutzutage das galvanische Versilbern derselben in Silber enthaltenden Mischungen. Das Silberbad wird hierzu — schon von den vierziger Jahren an bis auf unsere Zeit — aus einem cyanhaltigen Doppelsalz von Silber und Kali, $AgK(CN)_2$, zusammengesetzt, welches einen Überschufs von Cyankalium enthält. Die erste Anwendung von Cyanverbindungen zum galvanischen Versilbern wurde in England vom Chirurgen John Wright gemacht, welcher diese Erfindung der bekannten Firma Elkington in Birmingham verkaufte (vgl. 1841. **82.** 122. 124. 371. 375. 1842. **83.** 125). Von der Zeit an hat dieses Cyanbad, alle übrigen bis dahin gebräuchlichen Vorschriften verdrängend, sich überallhin Bahn gebrochen und ist das einzige, welches bei Versilberung auf nassem Wege angewendet wird, wie in großen technischen Anstalten, so auch in den Werkstätten einzelner Handwerker, die sich mit dieser Arbeit befassen. Der ausschließliche Gebrauch von Cyansilber, vor allen anderen Silberverbindungen erklärt sich durch die großen Vorzüge, welche das Cyansilberbad bietet. Vor allem ist es die Billigkeit dieses Bades, welches außer Cyankalium, einem verhältnißmäßig sehr billigen Materiale, fast nichts weiter braucht; denn die Ausgabe für die Silberanode bleibt dieselbe, auch bei jeder anderen Verbindung. Dieses Cyansilberbad kann auch sehr leicht hergestellt werden, indem man eine zehnprozentige Cyankaliumlösung nimmt und eine Silberplatte als Anode und eine Platinplatte als Kathode benutzt. Nach einigen Stunden ist das Cyansilberbad genügend mit Silber gesättigt und zum Gebrauche bereit.

Wie die Bereitung des Cyansilberbades auch sein möge — auf die oben beschriebene Art, oder einfach durch Zusatz von Chlor- oder Cyansilber zur Cyankaliumlösung —, das Ergebnis bei der Versilberung bleibt sich immer gleich. Sobald nur der zu versilbernde Metallgegenstand zuvor gut gereinigt worden ist, legt sich die Silberschicht unter dem Einflusse des galvanischen Stromes so fest an den Metallgegenstand, daß derselbe nachher eine Politur auf der Drehbank mit Stahl oder Trippel verträgt, und die Dicke der Silberschicht hängt immer von der Zeit ab, während welcher der galvanische Strom auf die Mischung wirkte. Doch muß dabei bemerkt werden, daß die Dicke der Silberschicht, welche bei der praktischen Anwendung des Cyansilberbades erreicht wird, ein gewisses Maß nicht übersteigen kann, welches sich zwischen 0,1 und 2 mm bewegt, was 16—320 mg auf 1 qm Fläche entspricht.

Aber Hand in Hand mit diesen Vorzügen des Cyanbades gehen auch seine Nachteile, von denen als hauptsächlichster die große Giftigkeit anzuführen wäre, und zwar nicht allein diejenige des Cyankaliums an und für sich, sondern auch seine Verbindung mit dem Silber. Das Schlimmste dabei ist, daß die Gefahr der Vergiftung hierbei von zwei Seiten droht; denn die Vergiftung durch Cyankalium ist bekanntlich nicht allein dann möglich, wenn dasselbe in den Magen dringt, sondern auch, wenn es auf irgend eine Art in unseren Blutkreislauf gelangt, wobei es genügt, daß ein kleiner Tropfen dieser zehnprozentigen Cyanlösung an die geringste Wunde des Arbeiters kommt, um eine Vergiftung zur Folge zu haben. Dabei ist diese Art Vergiftung um so schlimmer, als sie sehr rasch wirkt und bis jetzt keinerlei wirksames Gegengift gefunden worden ist. Eine andere Unbequemlichkeit des Cyanbades, wodurch die Gefahr einer Blutvergiftung noch erhöht wird, besteht darin, daß es unter dem Einflusse des galvanischen Stromes sehr geneigt ist, an der Kathode einen Niederschlag von basischem, schwer zu lösendem Cyansilber zu bilden, welcher von Zeit zu Zeit entfernt werden muß, um den Niederschlag des Silbers nicht zu stören. Daraus entsteht die Notwendigkeit, alle zwei bis drei Minuten den zu versilbernden Gegenstand aus der Lösung zu heben und denselben mit einer Borsten- oder Metallbürste, die zuvor mit einer Lösung von Weinstein befeuchtet worden ist, zu reinigen.

Diese schädlichen Eigenschaften des Cyanbades haben schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt; doch haben die vielfachen Versuche, das giftige Cyansilberbad durch eine andere weniger schädliche Silberverbindung zu ersetzen, bis jetzt zu keinem befriedigenden Erfolge geführt. Weder das Doppelsalz der Schwefligsäure mit dem Silber und Natrium, $NaAgSO_3$, noch das Salz derselben Metalle mit Unterschwefligsäure, $NaAgS_2O_3$, haben in diesem Falle die gehegten Hoffnungen erfüllt. Der Grund davon, daß diese Verbindungen in der Praxis keinen Beifall fanden, liegt darin, daß sie die Eigenschaft haben, bei unmittelbarer Berührung mit dem Kupfer das Silber auszuscheiden, indem das von dem zu versilbernden Gegenstand in die Lösung gebrachte Kupfer Äquivalent für Äquivalent vom Silber ersetzt wird; dabei ist aber die auf der Kupferoberfläche abgesetzte Silberschicht mit dem Kupfer nie fest verbunden, und das ins Cyanbad übergegangene Kupfer verdirbt dasselbe mit der Zeit. Außerdem ist das unterschwefligsaure Natriumsilber in der Lösung sehr unbeständig; denn sich selbst überlassen, einerlei ob im Lichte oder im Dunkel, fängt es sehr bald an, Schwefelsilber in Form von schwarzem Niederschlag auszuscheiden.

Um das Cyansilberbad durch eine andere weniger gefährliche Silberlösung zu ersetzen, versuchte Vf. vor einigen Jahren, weinsaures Silberammonium, $C_2H_2(HO)_2(CO.NH_4O)(CO.AgO)$, zu benutzen, wobei es ihm gelungen ist, bessere Erfolge zu erzielen als beim Gebrauche von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen, besonders wenn er die Vorsicht beobachtete, daſs sich der Strom der Batterie beim Versenken der Kathode von selbst schloſs. In diesem Falle bemerkte er gar kein Auflösen der Kathode in der Flüssigkeit, und die Silberschicht setzte sich mit genügender Festigkeit an die Kupferfläche an. Die nicht ganz genügende Auflösbarkeit der Silberanode in diesem Bade, sowie die durch Überfluſs von Ammoniak bedingte Veränderlichkeit der Weinsteinsäure in der alkalischen Lösung, wodurch eine willkürliche Ausscheidung von Metallsilber in Form von feinem Krystallpulver entsteht, hielten damals davon ab, die Zusammensetzung dieses Bades zu veröffentlichen. Später ist es jedoch gelungen, ein Bad zur Versilberung zu finden, welches frei von den erwähnten Übelständen Monate, sogar Jahre lang aufbewahrt werden kann, ohne daſs seine Zusammensetzung irgendwie darunter leidet; das Sonnenlicht zersetzt dasselbe nicht, und die Giftigkeit dieses Bades besteht nur in der Schädlichkeit des in demselben aufgelösten Silbers und ist jedenfalls nicht gröſser als die Giftigkeit der anderen Salze, welche die unorganischen Säuren mit dem Silber bilden.

Dieses Bad besteht aus einer wässerigen Lösung von Jodsilberkalium, $AgKJ_2$, mit Überschuſs von Jodkalium. Man nimmt 6,66 g salpetersaures Silber, $AgNO_3$, löst dasselbe in 1 l Wasser auf und fügt zu dieser Lösung 500 g Jodkalium. Infolge des doppelseitigen Umtausches von salpetersaurem Silber mit dem Jodkalium entsteht Kalisalpeter, welcher in der Lösung bleibt, und das gelbe Jodsilber löst sich allmählich in dem Überschusse von Jodkalium auf. Die unbedeutende, infolge der Reaktion sich bildende Beimischung von salpetersaurem Kalium schadet keineswegs den Eigenschaften dieses Bades. Die Kupfergegenstände müssen vor dem Eintauchen in das Jodbad ganz auf dieselbe Art vorbereitet werden wie zum Versilbern im Cyansilberbade, d. h. man muſs dieselben zuerst durchglühen oder in irgend einer Lösung von Alkali sieden, um das an denselben haftende Fett zu entfernen. Sodann muſs der Gegenstand in einer Lösung von 100 Tln. Salpetersäure von 38° B., 1 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Lampenruſs behandelt und schlieſslich endgültig gebeizt werden, entweder blank in einer Mischung von 75 Tln. Salpetersäure vom gleichen Prozentgehalte, 100 Tle. Schwefelsäure von 66° B. und 1 Tl. Kochsalz, oder matt in einer Lösung von 1 Tl. Zinkvitriol, aufgelöst in 10 Tln. Wasser, 1,2 Tln. Kochsalz, 200 Tln. Schwefelsäure von 66° B. und 300 Tln. Salpetersäure von 39° B.

Bei den ersten zwei Beizen bleibt der Gegenstand nicht länger als 1—3 Sekunden und im letzteren Falle 5—20 Minuten in derselben liegen. Nach jedem Beizen muſs man den Gegenstand sorgfältig im Wasser abspülen und dann erst in das Jodbad versenken, wobei als Anode eine Platte von reinem oder auch legiertem Silber gebraucht werden kann; denn das unter dem Einflusse des galvanischen Stromes aus dem Jodsilber sich entwickelnde freie Jod verwandelt das Kupfer in Jodkupfer, CuJ, welches sich sofort im Jodbade auflöst.

Was den Absatz dieser Metalle auf der Kathode anbelangt, so ist vorauszusetzen, daſs von der Mischung der Salze auf der Kathode sich ausschlieſslich Silber ansetzt, und das Kupfer in der Lösung bleibt, wenigstens so lange, bis der Gehalt des Kupfers in der Mischung den entsprechenden Gehalt des Silbers in derselben übersteigt. Sobald die Menge des Kupfers in der Mischung so hoch gestiegen ist, daſs zugleich mit dem Silber sich auch Kupfer an der Kathode ansetzt, braucht man nur allmählich dem Bade eine Lösung von Ätzkali so lange hinzuzufügen, bis sich weiſse und nicht braune Flecken bilden, um das ganze Jodkupfer aus dem Bade zu entfernen. Von dem gefällten Kupferhydrat kann das Bad durch Filtrieren befreit werden. Der Überschuſs an Ätzkali giebt nach Entfernung des ganzen Kupfers aus dem Bade einen Niederschlag von Silber in Form von braunem Silberoxyd: Ag_2O.

Bei wiederholten Versuchen erwiesen sich diese Voraussetzungen als vollkommen richtig. Das Ätzkali entfernt bedeutende Massen von weiſsem Kupferhydrat aus dem Bade, welches längere Zeit mit einer Anode aus legiertem Silber benutzt worden war. Der Strom, den man zum Zersetzen des Jodsilberbades braucht, muſs sehr schwach sein. Es darf keineswegs sich auf der Anode freies Jod entwickeln, was letzteres als Beweis dient, daſs auf der Kathode sich mehr Silber angesetzt hat, als von demselben sich gleichzeitig auf der Anode zersetzen konnte.

Der Strom eines Meidinger'schen Elementes mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia zum Zink und mit Krystallen von Kupfervitriol in der gesättigten Lösung desselben Salzes zum Kupfer erweist sich als zu stark für das Jodbad. Um die Wirkung dieses Elementes zu schwächen, muſs man zum Zink reines Wasser und zum Kupfer eine mehr oder weniger schwache Lösung von Kupfervitriol anwenden.

Das ausgeschiedene freie Jod verdirbt das Bad nicht, sobald man in dasselbe tropfenweise eine starke Lösung von Ätzkali bis zur völligen Farblosigkeit des Bades gieſst, damit das ganze freie Jod in demselben sich in Jodkalium und in das sich im Wasser schwer lösende, jodsaure Kalium verwandele; $6J + 6KHO = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$.

Nach 10—30 Minuten ist der Gegenstand als stark versilbert anzusehen. Das auf demselben angesetzte Silber ist immer von weiſser Färbung und matt. Um dasselbe blank zu

machen, genügt es, den Gegenstand mit einem Polierpulver mittels einer harten Haarbürste zu behandeln. Das Silber hat sich so fest mit der Metalloberfläche des versilberten Gegenstandes verbunden, daſs man denselben ebenso, wie jetzt gebräuchlich, mit einem Polierstahle behandeln kann.

Obgleich man bei dem angegebenen Gehalte von Jodkalium im Bade keinen Niederschlag von Jodsilber zu befürchten hat, so ist es doch gut, den versilberten Gegenstand nach dem Bade vor der Waschung mit kaltem Wasser zuerst in einer Lösung von 1 Tl. Jodkalium und 4 Tln. Wasser abzuspülen. Diese Lösung kann später zur Bereitung des Jodsilberbades selbst gebraucht werden. Damit der Silbergehalt im Bade für die ganze Zeit des Gebrauches desselben gleich bleibe, ist es notwendig, daſs die Oberfläche der Anode der Oberfläche des zu versilbernden Gegenstandes gleichkomme oder noch besser dieselbe übersteige. Den Fachtechnikern ist es wohl bekannt, welche Schwierigkeiten das Abformen verschiedener Gegenstände aus reinem Silber beim Cyanbade bietet. Beim Gebrauche des Jodbades fallen diese Schwierigkeiten weg, und der galvanoplastische Abguſs der Silbergegenstände wird fast ebenso leicht und einfach ausgeführt wie der galvanoplastische Kupferabdruck bei der Benutzung einer Kupfervitriollösung. Bei dieser Art Abguſs wird die kupferne Metallform, in welche das Silber sich niedersetzen muſs, zuerst in ein Jodbad von der früher bezeichneten Lösung versenkt und, sobald die auf derselben angesetzte Silberschicht eine gewisse Dicke erlangt hat, die Form in ein zweites Bad gelegt, welches dieselbe Menge Jodkalium enthält und auſserdem mit Jodsilber gesättigt ist. Das Weitere über. läſst man der Zeit. Man muſs nur nicht, um das Absetzen des Metalles zu beschleunigen, den galvanischen Strom verstärken, indem man die Zahl der Elemente vermehrt; es ist eher erlaubt, die Oberfläche der Elemente zu vergröſsern, indem man einige derselben miteinander verbindet.

Nachdem man die gewünschte Silberschicht erlangt hat, wird die Kupferform mit Hilfe von Chloreisen gelöst. Es ist besser, die Elektrizitätsmenge und nicht die Spannung des Stromes zu verstärken, weil eine groſse Menge von Elektrizität mit geringer Spannung nur eine zu eilige chemische Zersetzung zur Folge hat, welche sich an der Beschaffenheit der Arbeit rächt, was durch eine Schwächung des Stromes leicht zu verbessern ist, wogegen der Strom einer zu starken Spannung auf die chemische Zusammensetzung des Bades wirkt und einen Niederschlag des Silbers auf der Kathode bewirkt, welcher im Verhältnisse zur gleichzeitigen Zersetzung des Silbers auf der Anode zu stark ist, wodurch freies Jod in das Bad kommt. Die Regelung des Bades ist viel schwieriger als die Nachhilfe bei zu eiliger Arbeit des elektrischen Stromes, da diese jedes Mal eine quantitative Analyse verlangt, um den veränderten Gehalt des Silbers im Bade zu bestimmen. Bei zu groſser Stromdichte häuft sich das Silber in Form ziemlich groſser Körner namentlich unten auf der Form an. Dabei zeigt das Silber Fähigkeit, unter dem Einflusse des Stromes sich sogar an Nichtleitern niederzuschlagen, zu denen unstreitig auch der Asphaltlack gehört, welcher zum Bedecken derjenigen Teile der Metallform dient, die vor dem Silberniederschlage geschützt werden sollen. Infolge dessen erscheint die Form, in welcher der Abguſs gemacht worden ist, nach einigen Stunden Arbeit mit starkem Strom wie übersäet mit feinen Körnchen, und zwar von allen Seiten, die lackierten Stellen nicht ausgenommen, welche jedoch ohne alle Schwierigkeiten sich mit einem weichen Pinsel reinigen lassen.

Obgleich das Jodbad infolge des hohen Preises für Jodkalium und der bedeutenden Stärke der Lösung bedeutend teurer kommt als das Cyansilberbad, so wird dieser Nachteil reichlich gedeckt durch die Möglichkeit, bei diesem Bade eine beliebige Dicke der Silberschicht zu erlangen, welche zugleich ebenso fest mit der Metalloberfläche des Gegenstandes verbunden ist wie beim Gebrauche des Cyansilberbades, sowie durch die Einfachheit der Behandlung und durch bedeutenden Zeitgewinn zur Entstehung einer bestimmten Silberschicht.

Bekanntlich müssen Gegenstände aus Zinn, Zink, Blei, Eisen und anderen Metallen vor ihrem Versilbern mit einer galvanoplastischen Schicht von Kupfer bedeckt werden, um versilbert werden zu können. So vorbereitete Gegenstände können aus dem Kupferbade ins Silberbad ohne irgend welche Reinigung gelangen. Um bei Gegenständen aus Neusilber ein festes Anhaften des Silbers zu erzielen, muſs man dieselben zuvor mit einer dünnen Schicht von Nickel überziehen, hierauf mit Kupfer, und erst dann nimmt man das Versilbern derselben vor.

Man kann der Silberschicht eine noch gröſsere Festigkeit dadurch geben, daſs man die Metallgegenstände nach dem Reinigen amalgamiert. Dazu löst man in 1 l Wasser für leichte Gegenstände 0,5 g und für schwerere 1 g salpetersaures Quecksilberoxydul auf und setzt dieser Lösung unter beständigem Rühren allmählich so viel Salpetersäure zu, bis die Lösung ganz klar wird; in letztere taucht man die Kupfergegenstände und bringt sie dann, wenn ihre Oberfläche sich mit einer weiſsen, glänzenden Schicht von Quecksilber bedeckt hat, in das Silberbad. Sobald sich auf dem Gegenstande eine genügende Schicht von Silber angesetzt hat, wird derselbe auf Kohlen bei starkem Zuge durchglüht, um das Quecksilber zu entfernen, und dann erst findet das Polieren statt.

Was endlich das galvanische Vergolden betrifft, so wird leider auch dazu ein Cyanbad gebraucht, obgleich diesem Bade gegenüber das Ferrocyanbad den Vorzug hat, nicht giftig zu

sein. Die Unbequemlichkeit des Ferrocyanbades besteht hauptsächlich darin, daſs dasselbe fast gar nicht die Goldanode löst; auch dem Cyanbade, obgleich es die Anode bei weitem schneller löst, muſs man von Zeit zu Zeit Chlorgold hinzufügen. Es giebt übrigens Werkstätten, welche das Ferrocyanbad dem Cyanbade vorziehen, wegen der besonders glänzenden Vergoldung, welche das Bad giebt. Es ist kaum vorauszusehen, daſs es bald gelingen sollte, ein ganz unschädliches Bad zum galvanischen Vergolden zu finden, welches dazu noch vollkommen allen oft sehr kleinlichen Forderungen der Praxis genügen könnte, weil alle die Versuche noch durch den hohen Preis des Goldes erschwert werden.

Wenn der Übergang vom Cyanbade zum Jodbade beim Versilbern auch einige zeitweilige Ausgaben für die Einrichtung desselben bedingt, so schrecke man vor denselben nicht zurück; denn diese Auslagen werden reichlich gedeckt durch den Gewinn an Zeit und Mühe, oder, was dasselbe heiſst, an Arbeitskraft. (Pol. Journ. **259.** 26—32.)

Über das Altmachen von Likören, von J. BERSCH. Bekanntlich haben frisch bereitete Liköre, auch bei Verwendung der feinsten Stoffe einen wenig angenehmen Geruch und Geschmack. Man schmeckt die einzelnen Bestandteile heraus, und der Geschmack und Geruch des Fabrikates ist kein edler und harmonischer; vielmehr bedarf es eines Monate bis Jahre langen Lagerns, um der Ware die nötige Reife zu geben. Welche Vorgänge diese Geschmacksverbesserung beim Lagern bedingen, ist noch nicht bekannt. Nach Versuchen des Vfs. war ein frisch bereiteter Likör nach zwei bis drei Monate langem Lagern bei Zimmertemperatur schon ziemlich gut. Dagegen war die Reifung beim Lagern im Keller bei 12—14° erst nach vielen Monaten vollendet. Sehr schnell erfolgt dieselbe bereits bei einer Temperatur von 24—30°. Kurzes, zehn bis zwölf Stunden andauerndes Erhitzen auf 60—70° giebt dem Likör eine solche Reife, daſs derselbe nur noch einige Wochen zu lagern braucht, um zur feinsten alten Ware zu werden. Licht und Luft wirken während des Erwärmens nachteilig und sind deshalb völlig auszuschlieſsen. (Ztschr. f. Landwirtschaftliche Gewerbe 1885. 86.)

Inhalt: André, G., Verbindungen des Acetamids mit den Metallchloriden 195. — Bailey, G. H., Koppit 202. — Baker, R. W., Beryll von Amelia, Virginia 202. — Bein, S. H., Asphaltanalyse 204. — Bersch, J., Altmachen von Likören 208. — Bird, M., Chlorit von Albemarle Co., Virginia 202. — Bonnier, G. und L. Mangin, Chlorophyllwirkung im Ultraviolett 201. — Bouchardat, G. u. Lafont, Neue Synthese des inaktiven Borneols 197. — Brieger, L., Basische Produkte in der Miesmuschel 198. — Brown, A. J., Bacterium aceti 200. — Brown, G., Chemisches Laboratorium der Universität Virginia 202. — Bütschli, O., Glykogenartiger Körper in den Gregarinen 201. — Chautard, Ph., Jodaldehyd 194. — Engel, R., Indikatoren 203. — Finkelnburg, Das Filter von Pasteur-Chamberland 200. — Finkener, Unterscheidung von Barytweiſs und anderen weiſsen Materialien 208. — Hehner, O., Honigprüfung 204. — Herrmann, P. und B. Tollens, Zucker der Schneebeeren 196. — Joly, A., Darst. der Orthophosphorsäure 193. — v. Knieriem, W., Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus 201. — La Coste, W. und C. Sorger, Para- und Orthophenylchinolin 195. — Lewin, G., Mikrochem. Nachw. von Cholesterinfett in der Körnerschicht der Epidermis 203. — Lindet, L., Neues Lösungsmittel des Goldchlorids 193. — Louise, E., Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren etc. 197. — Low, A. H., Volum. Bestim. des Kupfers 204. — Memminger, C. G., Siliciumplatin 202; Allanit von Nelson Co., Virginia 202. — MacGowan, G., Derivate des Schwefelharnstoffes 196. — Michael, A. und G. M. Palmer, Gleichzeitige Oxydation und Reduktion mittels Blausäure 197. — O'Sullivan, C., Zucker einiger Getreidesamen 195. — Patterson, L. G., Faseriges Disilikat von Nelson Co., Virginia 202. — Périllon, Schnelle Bestimm. von Kohlenstoff, Phosphor etc. in Eisen und Stahl 203. — Perkin, W. H. und A. Calman, Benzoylessigsäure 197. — Reed, J. H., Dimethylnaphtochinolin 196. — Sembritzky, Ph., Chemie der Milch 201. — Stallard, G., Monobromphtalsäuren 197. — Stolba, F., Aufschlieſsen der Silikate 208. — Thabuis, Fr., Mineralwasser von Chabetout 202. — Valentine, E. P., Kaolin 202. — Varenne, E., Koagulation des Albumins 199. — Whiteley, R. L., Chem. Formel des Wollkeratins 200. — Wahl, M., Bakteriologische Unters. der Essener Abfallwässer 201. — Wiebe, Reinigung städtischer Abfallwässer zu Essen 201. — Zinin, G., Anw. der Elektrizität zum Versilbern und Vergolden 205. — Zinken, C., Vork. von Erdöl, Asphalt, Kohlenwasserstoffgasen, bituminösen Schiefern und Steinkohlen etc. in Amerika 202.

Berichtigung: S. 162 Z. 10 von oben und S. 161 Z. 22 von unten statt: *reine* l.: *keine*.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig erscheint:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 12 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 12. Chemisches Central-Blatt. 24. März 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

UNIVERSITY CALIFORNIA

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Tommasi, *Über die Elektrolyse einiger chemischer Verbindungen. Elektrolyse des Kaliumchlorats.* Sehr verdünnte Lösungen von Kaliumchlorat wurden durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit reinem Zink in Berührung gebracht. Nach einigen Stunden hatten sie keine Reduktion erlitten. Die Säure mufs so verdünnt sein, dafs sie das Zink in kaum wahrnehmbarer Weise angreift. Eine solche Lösung wurde in eine U-Röhre gebracht und durch acht BUNSEN'sche Elemente elektrolysiert. Die Kathode bestand aus einem Platinblech, und die Anode aus einer Platte von destilliertem Zink.

Nach zwei Stunden gab die Lösung in der Zinkzelle mit Silbernitrat einen starken Niederschlag, während die im anderen Schenkel der Röhre keine Spur von Chlorid enthielt. Ein anderer Teil derselben Lösung wurde mit Zink ebenso lange, als der elektrolytische Versuch dauerte, in Berührung gelassen; sie trübte sich nach Ablauf dieser Zeit mit Silbernitrat nicht. Die Reduktion des Chlorats kann in diesem Falle also nicht der Einwirkung des naszierenden Wasserstoffes zugeschrieben werden, sondern wird durch Zink bewirkt, welches sich mit dem Sauerstoff des Chlorats zu Zinkoxyd verbindet und Chlorat zu Chlorid reduziert:

$$1.\ KClO_3 + 3Zn = KCl + 3ZnO.$$
$$2.\ 3ZnO + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Eine mit der vorigen identische Lösung von Kaliumchlorat wurde gleichfalls mit Schwefelsäure angesäuert und elektrolysiert, mit dem Unterschiede, dafs man statt der Zinkplatte eine Platinplatte nahm. Nach fünf Stunden hatte sich nicht die geringste Spur Chlorid gebildet, und die Flüssigkeit, in welche die Kathode tauchte, zeigte keine alkalische Reaktion, woraus folgt, dafs die Bildung von Chlorid im vorigen Versuch nicht auf eine Überführung zurückzuführen ist. Damit dieser Versuch gelingt, mufs die Chloratlösung sehr verdünnt sein. Die Gasentwicklung an beiden Elektroden dauerte nach 20 Stunden noch fort, und die Flüssigkeit an der Kathode war alkalisch geworden. Trotzdem gab die Lösung in keinem der beiden Schenkel mit Silbernitrat einen Niederschlag.

Die Elektrolyse des Kaliumperchlorats. Die Lösung dieses Salzes wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert und durch zwölf BUNSEN'sche Elemente elektrolysiert, wobei sie keine Reduktion erlitt, selbst nachdem man die Platinanoden durch eine Zinkanode ersetzt hatte. Eine nicht angesäuerte Perchloratlösung wird durch den Strom unter Gasentwicklung an beiden Elektroden zersetzt, wobei freie Überchlorsäure an der Anode und freies Kali an der Kathode abgeschieden wird.

Elektrolyse des Chloralhydrats. Eine Chlorallösung, welche 150 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und 3 g Chloralhydrat enthielt, wurde durch acht BUNSEN'sche Elemente mit Platinelektroden elektrolysiert. Nach einigen Stunden enthielt der Schenkel, in welchen die Kathode tauchte, eine ziemlich grofse Menge Salzsäure.

Ein poröses Gefäfs mit einer Chlorallösung wurde in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Glasgefäfs gesetzt. Die Kathode tauchte in die Chlorallösung, die Anode in das angesäuerte Wasser. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit in der Thonzelle stark sauer, und ein Streifen Lackmuspapier, welcher in die Zelle gehalten wurde, so dafs er den Flüssigkeitsspiegel nicht berührte, wurde sofort gebleicht. Die Kathode hatte sich mit einer weifslichen Schicht bedeckt, welche nach dem Abwaschen mit Wasser rotes Lackmuspapier schwach bläute. Diese Substanz bestand fast gänzlich aus Thonerde, welche eine kleine Menge Kalk enthielt. Die Chlorallösung, von dieser Substanz befreit, wurde durch Silbernitrat braun gefällt, woraus sich die Gegenwart von Aldehyd ergiebt. Es ist auffallend, dafs das Chlor sich zugleich mit dem Wasserstoff nach der Kathode begiebt und neben demselben bestehen bleibt, ohne Chlorwasserstoff zu geben.

Nimmt man statt des porösen Thongefäfses eine Glasröhre, deren unteres offenes Ende mit Pergamentpapier verbunden ist, so zeigt sich an der Kathode ebenfalls Chlorgeruch, aber die Platinelektrode bedeckt sich mit keiner weifsen Substanz. Die Flüssigkeit wird durch Silbernitrat weifs (AgCl) gefällt. (Bull. Paris. **45.** 144—46. 5. Februar.)

Friedrich Kohlrausch und **Wilhelm Kohlrausch,** *Neue Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers.* Die Vff. veröffentlichen die Ergebnisse zweier in den Jahren 1881 und 1883 ausgeführten Messungsreihen über das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Die zweite Messung wurde dadurch veranlafst, dafs erst neuerdings Methoden bekannt geworden sind, nach welchen es möglich ist, mit Sicherheit auf empirischem Wege das Trägheitsmoment von Magnetstäben zu bestimmen. Nach dieser Untersuchung beträgt das elektrochemische Äquivalent des Silbers:

$$E = 0{,}011\,183\ [\mathrm{cm}^{-1/2}\ \mathrm{g}^{1/2}],$$

d. h. der Strom von 1 Ampère scheidet in einer Sekunde ab: 1,1183 mg Silber, 0,3280 mg Kupfer, 0,010 386 mg Wasserstoff, zersetzt: 0,09327 mg Wasser, liefert: 0,1740 ccm Knallgas von 0° und 760 mm Druck. Die Vff. sind überzeugt, dafs der mögliche Fehler nicht $^1/_{1000}$ des Ganzen erreicht. Dieses Resultat stimmt sehr gut überein mit der Zahl 1,1179, welche von Rayleigh und Sidgwick gefunden wurde. Der von Mascart mitgeteilte Wert 1,1124, welchen derselbe später selbst in 1,1156 korrigiert hat, dürfte hiernach nicht unbeträchtlich von der Wahrheit abweichen. (Wied. Ann. **27.** 1—56. Ztschr. f. Elektrotechnik **7.** 39—40.)

Gaston Planté, *Über Akkumulatoren.* Der Vf. hat seine Ansicht über die sekundären Batterien dahin ausgesprochen, dafs seine eigene Art, die Elemente zu formieren die weitaus bessere sei, als jene, welche seine Nachfolger zu adoptieren beliebten. Preece z. B. hat für die Beleuchtung seiner Privatwohnung eine aus Akkumulatoren und einer Dynamomaschine kombinierte Elektrizitätsquelle benutzt und für die ersteren nach mannigfachen Versuchen die Planté-Type gewählt. Der französische Gelehrte giebt für die Behandlung der nach seiner Methode geformten Akkumulatoren folgende Anweisungen: Die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten beim Gebrauch der Sekundärelemente dürfen nicht entmutigen; die Planté-Platten, ganz im Gegensatz zu jenen, welche unter künstlicher Anordnung einer Lage von Peroxyd gebildet werden, blättern nicht ab, sondern es nehmen dieselben mit dem längeren Gebrauche an Kapazität zu. Die Schichten von reduziertem Blei und Peroxyd vertiefen sich nach und nach unter dem Einflusse der Elektrolyse, indem sie fest an den Platten, die an Solidität nicht im mindesten abnehmen, haften bleiben. Die Verbindungsstreifen, welche von den Platten ausgehen, brechen zwar bei diesen Akkumulatoren zuweilen im Niveau der Flüssigkeit ab, in welche die letzteren tauchen, allein in diesem Falle genügt es, aus den Resten unbrauchbarer Platten andere Bügel zu schneiden, dieselben vorsichtig zu biegen (da die Peroxydelektroden zuweilen sehr spröde geworden), nachdem man sie abgefeilt und gereinigt hat, und dann werden die Bügel mit den Zuleitungsdrähten verbunden. Ehe man die Bügel biegt, werden sie, um ihnen Geschmeidigkeit und Festigkeit zu verleihen, mit einer Mischung bestrichen, welche aus 100 Tln. Harz auf 30 Tle. Wachs und ungefähr 50 Tle. Gips besteht. Aufser dieser kleinen Verbesserung bedürfen die Planté-Elemente keiner besonderen Sorgfalt und Aufsicht. Ungeladen dürfen dieselben jedoch nicht lange stehen; es nimmt der Widerstand nämlich mit der Unthätigkeit zu, da sich bekanntlich Bleioxydule und Bleisalze bilden; solche Elemente müfsten dann viel länger geladen werden. Wie ersichtlich, sind auch die hier angegebenen Mafsregeln nicht für Elemente, die zu industriellen Zwecken benutzt werden, also für grofse Anlagen gut anwendbar; für Laboratoriumsbatterien und kleinere Anlagen haben diese von Planté selbst herrührenden Ratschläge ihren dankeswürdigen unbestrittenen Wert. (Ztschr. f. Elektrotechnik **4.** 46.)

4. Organische Chemie.

W. H. Greene, *Prioritätsreklamation in Bezug auf die Darstellung des Dioxäthylmethylens.* Vor einigen Jahren (**80**. 71) hat der Vf. die Eigenschaften des Dioxäthylmethylens beschrieben, welches er durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Methylenchlorid erhielt. Einige Jahre später (Gazz. Chim. Ital. **13**. 313) entdeckte L. Pratesi den Körper von neuem, indem er von dem Trioxymethylen und Äthylalkohol ausging. Ganz neuerlich (**85**. 808) beschrieb L. Henry die Darstellung des Diäthoxylmethans durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Methylenjodid; jedoch scheint die Dichte (0,8275) und der Siedepunkt (82—83°) dieser Verbindung, wie sie Henry angiebt, darauf hinzuweisen, dafs er es nicht mit einem ganz reinen Körper zu thun hatte. Der Vf. fand den Siedepunkt gleich 89° bei einem Drucke von 769 mm, und die Dichte gleich 0,851. Pratesi fand die Dichte gleich 0,8504 und den Siedepunkt 87—88°. (Bull. Paris. **45**. 164. 20. Februar.)

Louis Henry, *Über die γ-Brom- und γ-Jodbuttersäure.* Vor kurzem (S. 168) hat der Vf. die γ-Chlorbuttersäure, $CH_2Cl—(CH_2)_2—CO(OH)$, beschrieben und gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich dieselbe beim Erwärmen in Butyrolakton:

$$\underbrace{CH_2—(CH_2)_2—CO}_{O},$$

umwandelt. Letzteres versuchte er zur Gewinnung der γ-Brom- und γ-Jodbuttersäure, $XCH_2—(CH_2)_2—CO(OH)$, zu benutzen.

Das Butyrolakton und der Essigäther:

$$\left.\begin{matrix}H_2C—CO\\H_2C—CH_2\end{matrix}\right\rangle O, \qquad \left.\begin{matrix}H_3C—CO\\H_3C—CH_2\end{matrix}\right\rangle O,$$

besitzen analoge Zusammensetzung mit dem Unterschiede, dafs in dem ersteren der Kohlenstoff nur eine einzige Massė, in dem letzteren dagegen zwei Massen bildet. Die Analogie der Funktion ist die Konsequenz der Analogie der Zusammensetzung. Nun wird der Essigäther durch Haloidsäuren, HX, leicht in Essigsäure und in Haloidäther umgewandelt; demnach müfste das Lakton unter dem Einflusse derselben Körper substituierte γ-Buttersäuren:

$$\begin{matrix}CH_3—CO(OH),\\CH_3—CH_2X,\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2—CO(OH),\\|\\CH_2—CH_2X,\end{matrix}$$

geben.

Der Versuch hat dies vollkommen bestätigt, und nichts ist leichter, als auf diese Weise die γ-Brom- und die γ-Jodbuttersäure darzustellen.

Das Butyrolakton absorbiert rasch unter beträchtlicher Erwärmung gasförmige Jodwasserstoffsäure. Die Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es wurde vorteilhaft befunden, die gut abgekühlte Lösung des Laktons in dem gleichen Volum Wasser mit Jodwasserstoffsäure zu sättigen; dann erfüllt sich beim Abkühlen die Flüssigkeit mit Krystallen. Ein einmaliges Waschen mit Wasser genügt zur Reinigung.

γ-Jodbuttersäure, $JCH_2—(CH_2)_2—CO(OH)$, krystallisiert in farblosen Blättern oder Tafeln, welche im Lichte gelb werden. Abweichend von der β-Jodpropionsäure, $JCH_2—CH_2—CO(OH)$, ist sie wenig löslich in Wasser, selbst in warmem; Methylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. lösen sie leicht in der Kälte. Sie schmilzt bei 40—41°, die entsprechende Jodpropionsäure bei 82°. In Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, ätherifiziert sie sich sofort durch Schwefelsäure.

Der Jodbuttersäuremethyläther, $JCH_2—(CH_2)_2—CO(OCH_3)$, bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, reizt nicht zu Thränen und ist unlöslich in Wasser. Er siedet unzersetzt bei 198—200°; spez. Gew. 1,666 bei 5°.

Bromwasserstoffsäure, selbst gasförmige, verbindet sich mit dem Butyrolakton weniger energisch und weniger leicht als Jodwasserstoffsäure; diese Differenz liegt in der thermischen Natur der beiden Säuren:

$$\left.\begin{matrix}H,Br \;.\;.\;.\;.\; +\;13{,}5\\H,J \;.\;.\;.\;.\; -\;\;0{,}8\end{matrix}\right\}\text{ (Br und J-gasförmig.)}$$

Trotzdem kann auch die γ-Brombuttersäure ohne die geringste Schwierigkeit erhalten werden. Der Vf. sättigte die Lösung des Laktons in seinem gleichen Volum Wasser mit

gasförmiger Bromwasserstoffsäure und erhitzte die Flüssigkeit einige Zeit lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade. Es bildete sich eine ölige Schicht, und nach dem Ausgießsen des Röhreninhaltes erstarrte derselbe zu einer festen krystallinischen Masse. Die γ-Brombuttersäure krystallisiert in rhomboidalen Blättern oder Tafeln, welche vollkommen durchsichtig und an der Luft unveränderlich sind. Sie löst sich weniger leicht in Wasser als die entsprechende jodierte Säure; in Äther, Schwefelkohlenstoff etc. löst sie sich leicht; Schmelzpunkt 32—33°.

Der Methyl- und Äthyläther bildet sich leicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung der Säure. Beides sind farblose Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser und ohne Zersetzung siedend.

Der *Brombuttersäuremethyläther*, $BrCH_2—(CH_2)_2—CO(OCH_3)$, siedet bei 186—187° bei 757 mm Druck; spez. Gew. 1,450 bei 5°.

Der *Brombuttersäureäthyläther*, γ-$BrCH_2—(CH_2)_2—CO(OC_2H_5)$, siedet bei 196—197° bei 748 mm; spez. Gew. 1,363 bei 5°.

Der Vf. hofft, mittels dieser γ-Butyroderivate die Synthese der normalen Korksäure, $CO(OH)—(CH_2)_6—CO(OH)$, zu bewirken.

Aus der Vergleichung der Schmelzpunkte der Propion- und Buttersäure und ihrer primären Derivate:

Propionsäurederivate.	Schmelzp.	Differenz	Buttersäurederivate.	Schmelzp.
$CH_3—CH_2—CO(OH)$	− 23°		$CH_3—(CH_2)_2—CO(OH)$	bei 0°
		+ 23°		
$CH_2Cl—CH_2—CO(OH)$	bei 40°		$CH_2Cl—(CH_2)_2—CO(OH)$	bei + 10°
		− 30°		
$CH_2Br—CH_2—CO(OH)$	bei 61°		$CH_2Br—(CH_2)_2—CO(OH)$	bei + 32°
		ungefähr − 30°		
$CH_2J—CH_2—CO(OH)$	bei 82°		$CH_2J—(CH_2)_2—CO(OH)$	bei + 40°
		− 42°		

folgte, daſs, während durch Substitution von CH_2 für H in der Propionsäure der Schmelzpunkt der entstandenen normalen Buttersäure um etwa 20° erhöht wird, dieselbe Substitution in den primären Derivaten, $CH_2X—CH_2—CO(OH)$, der Propionsäure den Schmelzpunkt im Gegenteil bedeutend erniedrigt. (C. r. **102**. 368—70. [15.*] Febr.)

J. Allain-Le Cann, *Über eine Verbindung von Essigäther mit Chlormagnesium.* Wie der Essigäther sich mit Chlorcalcium verbindet, so giebt er auch eine Verbindung mit Chlormagnesium. Die Krystalle der letzteren gleichen denen der Calciumverbindung sehr, allein sie sind noch schwieriger, als diese zu trocknen. Die Formel der Verbindung ist $MgCl + C_8H_8O_4$ (oder vielleicht $4MgCl.5C_8H_8O_4$).

Chlorstrontium und Chlorbarium sind absolut unlöslich in Essigäther. Chlorzink löst sich darin leicht unter Entwicklung von Wärme, doch erhält man beim Abkühlen keine Krystalle, und im Wasserbade destilliert der Äther nicht mehr. Eisenchlorid entwickelt noch mehr Wärme und wird teilweise reduziert. Es ist wahrscheinlich, daſs alle diese Körper sich nicht bloſs einfach in dem Äther lösen, sondern auf denselben reagieren. (C. r. **102**. 363—65. [15.*] Febr.)

Ch. Dubois und **L. Padé**, *Untersuchungen über die Fette.* Fortsetzung. Kakaobutter. (Bull. Paris **45**. 161—64. 20. Febr.)

Herrmann Müller-Thurgau, *Über die Natur des in süſsen Kartoffeln sich vorfindenden Zuckers.* Im Anschluſs an eine frühere Arbeit (Landwirtsch. Jahrbücher 1882. 814) hat Vf. gefunden, daſs der neben Glukose in süſsen Kartoffeln befindliche Zucker Rohrzucker ist. In den ruhenden Kartoffeln kommt kein Stärke in Zucker umwandelndes Ferment vor. Daſs die ausgiebige Zuckerbildung in Kartoffeln nicht durch Diastase vermittelt wird, konnte schon aus der Natur der Entstehungsprodukte geschlossen werden. Statt Dextrin und Maltose werden Glukose und Rohrzucker gebildet. Die Art und Weise, wie beim Süſswerden der Kartoffeln bei 0° und beim Entsüſsen durch darauf folgendes Lagern in wärmeren Räumen das Verhältnis der beiden Zuckerarten sich ändert, läſst vermuten, daſs der Rohrzucker die Rolle eines Übergangsproduktes zwischen Stärke und Glukose spielt. (Landwirtsch. Jahrb. **14**. 909; Scheibler's N. Ztg. **16**. 41—42. Geisenheim.)

M. A. Ladureau, *Studie über eine Inversion der Saccharodiose.* Die Abnahme des Zuckergehaltes in saccharimetrischen Röhren, welche mit der Bildung einer korrespondierenden Menge Invertzucker koinzidiert, welcher Fehling'sche Lösung reduzierte, beruht

auf der Einwirkung eines Fermentes. Dieses befand sich bei den Beobachtungen des Vfs. nicht in der Lösung, sondern in den einzelnen Röhren. Wurden letztere mit verdünnter Salzsäure oder mit $^1/_{1000}$ Phenylsäure oder auch Salicylsäure gewaschen, so trat in keiner derselben die Erscheinung der Zersetzung ein. Die Zuckerlösungen, welche die Umwandlung oder Reduktion erfahren, behalten ihre vollständige Klarheit. Sogar nach mehreren Tagen, wenn sie nur noch im Polarisationsapparat linksdrehenden Zucker zeigen, sind sie noch klar und durchsichtig und sehr leicht mit dem Saccharimeter zu beobachten. Betrachtet man diese Lösungen unter dem Mikroskop, so findet man einige perlschnurförmige, ganz durchsichtige Zellen, welche darin schwimmen und die Ursache der eigentümlichen Gärung zu sein scheinen. In den vom Vf. beobachteten Fällen geht diese Gärung sehr regelmäſsig vor sich: so sank in einer Röhre die Drehung pro Stunde regelmäſsig um 0,5°, d. i. um einen halben saccharimetrischen Grad des Titers der Lösungen, welchen sie enthielten. Das Vorhandensein von basisch essigsaurem Blei scheint diese Erscheinung zu begünstigen, statt sie zu verhiudern. Um Irrtümer in der Analyse zu vermeiden, ist es ratsam, die Röhren vor dem Gebrauche mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zu reinigen und dann erst in reinem Wasser zu spülen. (La Sucrerie indigène **26**. 477; Scheibler's N. Ztschr. **16**. 50—52.)

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Oxydationsprodukte des Kohlenstoffes durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung.* A. Millot teilte im vorigen Jahre (**85**. 879) mit, daſs er durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Salzlösung unter Anwendung von Kohlenelektroden nicht, wie die Vff. Mellithsäure, sondern eine schwarze Substanz erhalten hat, welche bei der Oxydation mittels Natriumhypochlorit eine stickstoffhaltige Substanz liefert.

Dieses relative Resultat rührt nach den Vff. ohne Zweifel daher, daſs Millot nicht unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet hat.

Bei ihren Versuchen über die Elektrolyse des Ammoniaks setzten die Vff. stets etwas Chlornatrium zur alkalischen Lösung, um diese leichter elektrolysierbar zu machen, da bekanntlich reines Ammoniak ein sehr schlechter Leiter ist. Mit einer solchen Lösung wurde immer nach mehrtägiger Dauer der Elektrolyse Mellithsäure erhalten. (C. r. **102**. 363. [15.*] Febr.)

R. J. Friswell und **A. G. Green**, *Über die Relation des Diazobenzanilids zum Amidoazobenzol.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 917—24; C.-Bl. 1886. 137.)

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Über die Einwirkung von Essigsäure auf Terpentinöl.* Nach den Untersuchungen der Vff. verbindet sich die Essigsäure schon in der Kälte mit Terpentinöl und giebt Monoacetate, welche zwei vollkommen verschiedenen Reihen angehören; zugleich wird das nicht in die Verbindung eingehende Terpentinöl in zwei Kohlenwasserstoffe, $C_{20}H_{16}$, umgewandelt, von denen der eine einwertig und dem Terebenthen analog, der andere zweiwertiges oder aktives Terpilen ist. (C. r. **102**. 318 bis 321. [8.*] Februar.)

K. Arnell, *Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Monochlornaphtalin.* Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das β-Chlornaphtalin selbst bei 130—140° nicht angegriffen, wohl aber durch ein Gemenge von konzentrierter mit rauchender Schwefelsäure. Man erhält eine sirupdicke Lösung, welche man mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Blei sättigt. Durch Krystallisation erhält man zwei Bleisalze, ein weniger lösliches und ein leichter lösliches. Die Säure des ersteren giebt mit Kali ein in dünnen Tafeln krystallisierendes Salz von der Formel $C_{10}H_6ClSO_3K$. Durch Einwirkung von PCl_5 auf dieses Kalisalz erhält man das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, welches aus Benzin in strahligen Prismen krystallisiert, bei 108,5—109,5° schmilzt und durch weitere Einwirkung von PCl_5 ein in Alkohol wenig lösliches Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, vom Schmelzpunkt 135° giebt; letzteres ist die ε-Modifikation.

Die Säure des leichter löslichen Bleisalzes giebt ein Kalisalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$, welches in rhombischen Schuppen krystallisiert, ihr Bariumsalz ist wenig löslich und bildet perlmutterglänzende Schuppen von der Formel $C_{10}H_6Cl(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Es giebt durch Krystallisation mit einem Überschuſs von PCl_5 das bei 61,5° schmelzende Dichlornaphtalin. (Bull. Paris. **45**. 184.)

O. de Koninck, *Einige Beobachtungen über die Natur und die Eigenschaften der Alkaloide.* Beobachtungen über die verschiedenen Bestandteile der Chlorhydrate, Chloroplatinate und Chloraurate zahlreicher Alkaloide bei der Einwirkung von Wasser von verschiedener Temperatur. (Bull. Paris. **45**. 131—41. 5. Febr.)

F. A. Flückiger, *Über den Wurmsamen und die quantitative Bestimmung des Santonins.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 1—11.)

W. Nicati und **M. Rietsch**, *Über Alkaloide und Ptomaine, gewonnen aus Koch'scher Nährbouillon, welche zu verschiedenen Kulturen gedient hat.* POUCHET (**85**. 755) hat zuerst in Nährbouillon von Reinkulturen der KOCH'schen Kommabacillen ein flüssiges Alkaloid nachgewiesen, welches sich mit dem aus den Dejektionen von Cholerakranken bereiteten identisch erwies. Neuere Versuche der Vff. bestätigen diese Entdeckung. Sie haben aus Nährbouillonproben, welche zu verschiedenen Kulturen gedient hatten, Ptomaine isoliert, deren Wirkungen sie durch Impfungen auf Mäusen studierten.

Zur Darstellung dieser Ptomaine bedient man sich am besten der acht bis zehn Tage alten Kulturlösungen, welche bei hoher Temperatur bereitet sind, und welche 3—5 p. c. Pepton enthalten. Die Menge der giftigen Substanz ist beträchtlicher, als man glaubt. Löst man den alkoholischen Auszug in Wasser und neutralisiert mit Soda, so wird das Ptomain nur schwer von Äther aufgenommen, und ist es erforderlich, mehrmals mit Äther auszuschütteln, um alles in Lösung zu bekommen. Die physiologischen Wirkungen der so dargestellten Ptomaine sind dieselben wie diejenigen, welche man mit den entsprechenden Kulturflüssigkeiten erzielt, woraus hervorgeht, daſs die letzteren nur durch die Ptomaine bedingt werden. Andererseits stimmen diese Wirkungen auch mit denjenigen überein, welche VILLIERS mit den Ptomainen erzielt hat, welche er aus Choleraleichen extrahierte. (Arch. de Pharm. 1886. 14; Rep. anal. Chem. **6**. 113—14.)

E. Schulze und **E. Bosshard**, *Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweiſsstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen.* 2. Abhandlung. In ihrer ersten Abhandlung (**85**. 53) haben die Vff. über Versuche berichtet, welche die Umwandlung optisch aktiver Amidosäuren in inaktive und Überführung dieser wieder in aktive zum Resultate hatten. Bei der Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure hatten dieselben optisch aktive, bei der Spaltung durch Barytwasser bei 150—160° dagegen optisch unwirksame Amidosäuren erhalten. Da man durch Erhitzen einer wässerigen Lösung der optisch aktiven Weinsäure im Rohre auf 170—180° optisch inaktive Traubensäure gewinnt, so schlossen die Vff., daſs auch bei der Bildung der inaktiven Amidosäuren die hohe Temperatur (resp. der Druck) eine Rolle spiele. In der That erhielten dieselben, als sie optisch wirksames (rechts drehendes) Leucin mit Barytwasser auf 160° erhitzten, optisch unwirksames Leucin. Durch bloſses Erhitzen mit Wasser auf 160° konnten sie dieses Ziel aber nicht erreichen. Daſs man durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° aus optisch wirksamen Amidosäuren optisch inaktive gewinnen kann, zeigen bereits die Untersuchungen von A. MICHAEL und J. WING, welche derartige Versuche mit Asparaginsäuren anstellten (Ber. Chem. Ges. **17**. 2984).

Die Vff. suchten nun, aus diesem inaktiv-gewordenen Leucin durch Einwirkung von Pilzvegetationen in der von PASTEUR und von LEWKOWITZSCH in Anwendung gebrachten Weise wieder optisch wirksames Leucin zu gewinnen. Sie legten deshalb auf einer Lösung dieses inaktiven Leucins eine Pilzkultur von Penicillium glaucum an; nach Verlauf von fünf bis sechs Wochen wurden die Pilze durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und aus dieser selbst durch Eindampfen das Leucin wieder isoliert. Das Leucin erwies sich jetzt wieder als optisch aktiv, es war jedoch nunmehr links drehend geworden.

Die Vff. haben somit das gewöhnliche rechtsdrehende Leucin zunächst in ein optisch inaktives und dieses sodann in ein linksdrehendes Isomeres übergeführt. Das entsprechende Resultat erzielten dieselben, als sie Glutaminsäure derselben Behandlung unterwarfen.

Die inaktive und linksdrehende Modifikation des Leucins und der Glutaminsäure weichen nur im Drehungsvermögen von den gewöhnlichen rechtsdrehenden Substanzen ab, stimmen in ihren sonstigen Eigenschaften mit diesen überein. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 134—45.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Holdefleiss, *Über Konservierung des Stallmistes.* Der ohne Konservierungsmittel lagernde Stallmist erleidet sehr erhebliche Einbuſse an organischer Substanz, welche bei sieben Monate langer Lagerungsdauer beinahe den dritten Teil der ursprünglich vorhanden gewesenen Masse beträgt. Da der Wert des Stallmistes in erster Linie mit auf seinem Gehalte an organischer Substanz beruht, so ist ersichtlich, welche Wertverminderung schon allein diese Einbuſse an organischer Substanz hervorbringt.

Die Verminderung an organischen Stoffen wird durch die Gegenwart von Superphosphatgips etwas eingeschränkt, erreicht aber immer noch eine beträchtliche Höhe. Durch Konservierung mit Kainit wird der Verlust an humusbildender organischer Substanz auf ein verhältnismäſsig sehr geringes Maſs beschränkt. Es wird also im letzteren Falle der

Mist am meisten von der für Humusbildung so wichtigen organischen Substanz bewahren, infolge seines geringen Fäulnisgrades aber im Boden erheblich langsamer sich zersetzen, als die übrigen Düngerarten.

Sehr grofs ist der Betrag des *Stickstoff*-Verlustes durch Fäulnis und Verflüchtigung, welcher bei den vorliegenden Versuchen 23,3 p. c., also beinahe ein Viertel vom gesamten ursprünglich vorhandenen Stickstoff ausmachte. Durch Mischen mit Kainit gelingt es, den Stickstoff des Stalldüngers absolut unvermindert zu erhalten. Die Konservierungsversuche mit Superphosphatgips zeigten, dafs sich das Stickstoffquantum sogar vermehrt hatte. Diese Zunahme ist durchaus erklärlich, da der Gips nicht nur durch seinen Gipsgehalt, sondern auch durch die freie Phosphorsäure die Fähigkeit besitzt, Ammoniak aus einer ammoniakhaltigen Atmosphäre zu absorbieren, was in diesem Falle auch zutraf. Der mit Erde zugedeckte Stalldünger hatte nur ca. 2,2 p. c. der ursprünglichen Stickstoffmenge eingebüfst. Diese Art der Konservierung, welche seit langer Zeit vielfach empfohlen und angewendet wird, erfüllt somit ebenfalls ihren Zweck mit hinreichender Präzision. (Hannover'sche Land- u. Forstwirtschaftl. Ztg. 1885. 888; SCHEIBLER's N. Ztschr. **15.** 245--47.)

G. Hauser, *Vorkommen von Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Tiere.* Über dieses, bald zugegebene, bald geleugnete Vorkommen hat Vf. neuerdings wieder Untersuchungen angestellt. Schon 1858 hat VAN DEN BROCK nachgewiesen, dafs Eiweifs, Eigelb, Blut, Galle, Urin, unter absolutem Abschlufs der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur von 25—30° C. aufbewahrt, selbst nach mehreren Wochen keine Spur irgend welcher Fäulniserscheinungen zeigt. Das negative Resultat bezüglich des Vorkommens von Bakterien im Gewebe verdient natürlich im allgemeinen mehr Vertrauen, schon deshalb, weil das Vorhandensein derselben auch von nachträglicher Verunreinigung, die selbst bei gröfster Sorgfalt oft schwer zu vermeiden ist, herrühren kann. RINDFLEISCH ist es (1872) gelungen, ganze Gewebsstücke, welche dem frisch getöteten Tier entnommen waren, ohne Bakterienentwicklung und ohne Fäulniserscheinungen zu konservieren. MEISSNER hat mittels eines relativ einfachen, aber einwurffreien Verfahrens „ganze Gewebsstücke, Nieren, Milzen, Pankreas, Leberstücke, enthäutete Froschschenkel ohne irgend einen konservierenden Zusatz, und ohne dafs die Präparate erhitzt worden sind, in freier Berührung mit staubfreier atmosphärischer Luft zwei bis drei Jahre hindurch wohl erhalten aufbewahrt, ohne Fäulnis und ohne Entwicklung von Organismen" (Mitteilungen von ROSENBACH). Hinsichtlich des Bakteriengehalts des Blutes verschiedener Säugetiere, des Harns von gesunden Menschen und der Milch gesunder Ziegen wurde negatives Resultat erhalten. Vf. wiederholt nun, nach einem hier in kürze nicht wiederzugebenden Verfahren die Versuche und kommt zum Resultat:

1. In dem lebenden Gewebe und den Gewebssäften gesunder Tiere sind keine Fäulniserreger, noch sonstige Bakterienarten enthalten.

2. Tierisches Gewebe erleidet bei jeglicher Fernhaltung von Spaltpilzkeimen, unter Zutritt der atmosphärischen Luft, in Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure, in Wasser oder Nährlösung konserviert, eine ähnliche regressive Metamorphose, wie Gewebe im lebenden Körper, welches infolge einfacher Ernährungsstörungen ohne Einwirkung von Bakterien der Nekrose (dem lokalen Gewebetod) verfällt.

3. Die Zerfallsprodukte, welche bei der von jeglicher Bakterienwirkung unabhängigen, spontanen Zersetzung des Gewebes sich entwickeln, haben keinerlei krankheiterregende Eigenschaften. (Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. **20.** 160; Ntf. **19.** 94—95.)

K. Bikfalvi, *Die Wirkung des Alkohols, Bieres, Weins, des Borszéker Wassers, schwarzen Kaffee's, Tabaks, Kochsalzes und des Alauns auf die Verdauung.* Den Einflufs der obigen Stoffe auf die Verdauung untersuchte Vf. sowohl mit Hilfe künstlicher Verdauungsversuche, wie auch, die Magenverdauung betreffend, an Hunden. Die künstlichen Verdauungsversuche erstreckten sich auf die Magenverdauung (Pepsin und Labferment) und auf die Eiweifs- und Stärkeverdauung des Pankreas.

Die künstliche Verdauung geschah in der Weise, dafs Vf. in zwei oder mehr Gefäfsen gleiche Mengen der Verdauungsflüssigkeit und gleiche Mengen getrockneter Eiweifsstoffe (Fleisch, Fibrin, Hühnereiweifs, Sehnen) gab; mit Ausnahme eines Gefäfses (Kontrollgefäfs) wurden in alle übrigen verschiedene gemessene Mengen von jenem Genufsmittel gegeben, dessen Einflufs untersucht werden sollte, und dann die Gefäfse in einen Verdauungsofen gestellt, wo dieselben gewöhnlich so lange blieben, bis die Verdauung wenigstens in einem der Gefäfse beendet war. Nachdem die Verdauung unterbrochen war, trocknete Vf. die unverdaut gebliebenen Nahrungsstoffe in vorher gewogenen Filtern und bestimmte nun, ob bei Gegenwart eines Genufsmittels mehr oder weniger Eiweifs verdaut wurde, als in dem Kontrollgefäfse.

Bei Untersuchungen der Wirkung des Labfermentes nahm Vf. mit doppeltkohlensaurem Natrium neutralisierten Magensaft und beobachtete, ob bei Gegenwart eines Genufsmittels die Milch früher geronnen war, als im Kontrollgefäfse. Bei der Untersuchung des Einflusses der Genufsmittel auf die Stärkeverdauung bestimmte Vf. den Zuckergehalt der Verdauungsflüssigkeit, welche das auf seine Wirkung zu untersuchende Genufsmittel enthält, und den Zuckergehalt der Verdauungsflüssigkeit des Kontrollgefäfses.

An Hunden wurden die Versuche in der Weise gemacht, dafs dem Tiere die Nahrungsstoffe, in Tüllsäckchen eingenäht, in den Magen eingeführt wurden an einem Tage zusammen mit einer abgemessenen Menge destillierten Wassers (Kontrollversuch), am anderen Tage mit einer bestimmten Menge des Genufsmittels und soviel destillierten Wassers, als der Wassermenge im Kontrollversuch entsprach. Die Nahrungstoffe blieben natürlich in beiden Versuchen gleich lange in dem Magen; bestimmt wurde der Gewichtsverlust, den sie in dem Magen erlitten haben. Da der ruhende oder thätige Zustand des Magens auf die Verdauung daselbst grofsen Einflufs hat, macht Vf. die Versuche stets in den Vormittagsstunden an Tieren, welche an den Versuchstagen keine Nahrung erhielten. Die Versuchsresultate sind folgende:

1. Wie aus sechs an Hunden gemachten Versuchen erhellt, schwächt der Alkohol die Magenverdauung selbst in kleinen Dosen, besonders auffallend ist der hemmende Einflufs auf die Verdauung des Eiweifs, während derselbe auf die leimgebenden Substanzen bedeutend geringer ist.

Auf die künstliche Magen- und Pankreasverdauung hat der Alkohol selbst bis 10 p. c., keinen auffallenden Einflufs, darüber wirkt derselbe jedoch auch hier hemmend, ja bei zwanzigprozentigem Alkoholgehalt der Verdauungsflüssigkeit stockt die Verdauung sozusagen ganz. Auf das Labferment hat fünfprozentiger Alkoholgehalt keinen Einflufs, wenn aber der Alkoholgehalt der Milch 10 p. c. beträgt, dann verlangsamt dies die Gerinnung der Milch. Bedeutend geringer ist der hemmende Einflufs des Alkohols auf die Verdauung der Stärke, als auf die Eiweifsverdauung, da derselbe bis 20 p. c. ohne jede Wirkung ist und darüber blofs verlangsamend wirkt, doch selbst ein Alkoholgehalt von 60 p. c. hemmt nicht ganz die Überführung der Stärke in Zucker.

2. Das Bier verzögert die Magenverdauung bei Hunden bereits in kleinen Dosen, in bedeutendem Mafse, wenn gröfsere Mengen davon verabreicht werden. Bei der künstlichen Magenverdauung ändert die Gegenwart von Bier den Verlauf der Verdauung nicht, selbst wenn das Bier den vierten Teil der Verdauungsflüssigkeit ausmacht; mehr Bier hemmt aber auch hier die Verdauung.

3. Roter, wie weifser Wein, in geringer Menge genommen (125 ccm auf 60 kg Körpergewicht), ist ohne Einflufs auf die Magenverdauung, ja er befördert sogar dieselbe; erst gröfsere Mengen (600—1200 ccm auf 60 kg Körpergewicht) verzögern die Verdauung. Auf die künstliche Pankreasverdauung sind Weine von ungünstigem Einflusse.

4. Das Borszéker Sauerwasser befördert die natürliche Magenverdauung. Diese günstige Wirkung rührt wahrscheinlich von der Gegenwart freier Kohlensäure her, da die Kohlensäure selbst in künstlichen Verdauungsversuchen die Verdauung befördert. Das Borszéker Wasser ist auf die Trypsinverdauung von günstigem Einflusse.

5. Der schwarze Kaffee begünstigt in kleinen Dosen die Magenverdauung (bei etwa 50 ccm auf 60 kg Körpergewicht); in gröfseren Gaben verzögert er aber dieselbe.

Auf künstliche Magenverdauung ist der schwarze Kaffee, wie auch Coffeïn, von gleicher störender Wirkung, ebenso auch auf Trypsinverdauung; bei der letzteren tritt der verzögernde Einflufs des schwarzen Kaffee's und des Coffeïns schon bei kleineren Dosen auf. Die Wirkung des Labferments und die verdauende Wirkung des Bauchspeichels auf Stärke befördert das Coffeïn.

6. Das aus Cigarren bereitete wässerige Extrakt des Tabaks ist ohne auffallenden Einflufs auf die künstliche Magen- und Trypsinverdauung. Die Wirkung der Fermente (Pepsin, Trypsin, Ptyalin und das diastatische Ferment des Bauchspeichels) vernichtet selbst das Nikotin nicht. Die künstliche Magenverdauung hemmt wohl das Nikotin, doch nur, weil dasselbe zufolge seiner alkalischen Wirkung die Säure des Magensaftes neutralisiert.

7. Das Kochsalz befördert sowohl die natürliche, wie auch die künstliche Magenverdauung, hemmt dieselbe aber auffallend in grofsen Dosen. 0,5 p. c. Kochsalz befördert die künstliche Magenverdauung, 1 p. c. läfst sie unverändert, 2 p. c. wirken schon hindernd, und 5 p. c. hemmen die Verdauung ganz. Die Wirkung des Labferments verzögert schon 1 p. c. Kochsalz. Auf die künstliche Trypsinverdauung wirkt am günstigsten 1 p. c., auf die Stärkeverdauung des Pankreas 10 p. c. Kochsalzgehalt.

8. Alaun verzögert die natürliche Magenverdauung. Auf die künstliche Magenverdauung hat ein Gehalt von 2 p. c. noch keinen Einflufs, darüber wirkt der Alaun auch hier verzögernd, doch erst bei 8 p. c. hemmend. Auf das Labferment scheint Alaun ohne

Einfluſs zu sein, insofern als bei einem Gehalte von 0,2, 0,5, 1, 2 und 5 p. c. Alaun die Milch binnen derselben Zeit gerinnt, wie ohne Alaun. Sehr nachteilig ist Alaun auf die Trypsinverdauung, wie auch auf die Verdauung der Stärke durch Mund- und Bauchspeichel; alle diese Verdauungsprozesse hemmt schon ein Gehalt von 0,2 p. c. Alaun in auffallender Weise, 0,5 p. c. stören dieselben ganz. (Aus dem physiol. Institut zu Klausenburg; Med. C.-Bl. **24.** 100—102.)

J. Wenz, *Über das Verhalten der Eiweiſsstoffe bei der Darmverdauung.* Durch die Versuche von Masloff war nachgewiesen worden, daſs dem Darmsaft die Fähigkeit, Albuminstoffe in gleicher Weise wie der Magensaft zu verdauen, nicht zukomme, und Leube hatte gefunden, daſs auch eine Umwandlung der Peptone in Amidosäuren, wie dies nach den Erfahrungen mit dem Pankreassafte denkbar gewesen wäre, durch den Darmsaft nicht hervorgerufen werde. Vf. berichtet nunmehr über Versuche, welche er in der Absicht angestellt hat, zu erörtern, ob vielleicht der Darmsaft an der Peptonisierung der Eiweiſsstoffe beteiligt sei. Die schon früher von verschiedenen Forschern in dieser Richtung angestellten Versuche hatten zu ganz abweichenden Resultaten geführt; bei der näheren Prüfung dieser Versuche fand Vf., daſs die Inkonstanzen in den erhaltenen Resultaten zum allergröſsten Teile dem Umstande entsprangen, daſs man die Beimengung von Magen- und Pankreassaft nicht mit Sicherheit auszuschlieſsen verstand, und ferner auch der fauligen Zersetzung Thür und Thor geöffnet waren. Nur Masloff hatte diese Zersetzung durch Anwendung antiputrider Mittel ausgeschlossen. Deshalb glaubt Vf., daſs beinahe alle den Masloff'schen Versuchen widersprechenden Angaben jeder entscheidenden Bedeutung entbehren. Der Vf. stellte seine Versuche unter sorgfältiger Vermeidung der angegebenen Fehlerquellen an, indem er sich eines rein dargestellten von Trypsin und Pepsin freien Darmenzyms bediente oder mittels der künstlichen Darmfistel nach Thiry gewonnenen, von Pepton vorher befreiten, Darmsaft benutzte. Auch wurde der Fäulnis durch Zusatz einer alkoholischen Thymollösung vorgebeugt.

Von den Eiweiſsstoffen, deren Peptonisierung durch Darmsaft hier in Frage kam, stellte derselbe sich dar: die Deuteroalbumose, Protoalbumose, Heteroalbumose, Dysalbumose, Antialbumose und Antialbumid, welch letzteres immer mehr oder weniger Antialbumat enthielt. Als Trennungsmittel der Eiweiſskörper einschlieſslich der Albumosen von den Peptonen bediente sich der Vf. des Ammonsulfats. Wurden die Gemische mit dem Salze verrieben und dann filtriert, so fanden sich die Peptone im Filtrate und konnten an der Rosafärbung, welche die Flüssigkeit auf Zusatz von Natronlauge und Kupfervitriollösung annahm (Peptonreaktion), erkannt werden.

Der Vf. stellte zahlreiche Versuche über die Einwirkung sowohl des reinen Darmenzyms, als auch des nach der Thiry'schen Methode gewonnenen Darmsaftes auf die genannten Eiweiſskörper bei saurer, neutraler und alkalischer Flüssigkeit an. Bei Anwendung von Lösungen des reinen Darmenzyms in Glycerin konnte Vf. keine peptonisierende Wirkung konstatieren, auch bei Anwendung des Darmsaftes war die Menge der gebildeten Peptone eine äuſserst geringe. Er glaubt auf Grund der mitgeteilten Versuche und dargelegten Erwägungen die vorliegende Frage dahin entscheiden zu dürfen, daſs der Darmsaft keine spezifische Wirkung auf die nächsten digestiven Spaltungsprodukte der Albumine in dem Sinne ausübe, daſs er dieselben in Peptone verwandle. (Ztschr. f. Biol. **22.** 1; Ntf. **19.** 83—84.)

B. Knapp, *Neue Beobachtungen über die Arsenikesser in Steiermark.* (Mit Analyse von E. Buchner und einer Schluſsbemerkung von N. Buchner in München.) (Ergänzungsheft z. C.-Bl. f. allgem. Gesundheitspfl. **2.** 1—15.)

J. Kratter, *Beiträge zur gerichtlichen Toxicologie. I. Beobachtungen und Untersuchungen über die Atropinvergiftung.* Als Resultate seiner Untersuchungen und Versuche über den forensischen Nachweis des Atropins glaubt Vf. folgende Sätze aufstellen zu dürfen: 1. Der Nachweis einer stattgehabten Atropinvergiftung ist unter Einhaltung erprobter Methoden durch Abscheidung des Alkaloids aus Leichenteilen mit Sicherheit zu erbringen. 2. Der Harn ist für die forensische Untersuchung ein sehr wichtiges Objekt, da das Atropin rasch resorbiert und in nicht zu langer Zeit unverändert und wahrscheinlich vollständig durch denselben wieder ausgeschieden wird; es kann im Harn auch bei nicht tödlich verlaufenden Vergiftungen sicher nachgewiesen werden. 3. Die mikroskopische, resp. krystalloskopische Untersuchung des reinen, zur Krystallisation gebrachten Rückstandes im polarisierten Lichte ist zwar für sich allein keineswegs beweisend, doch ist deren Vornahme um so mehr zu empfehlen, als die charakteristischen Formen des Sulfates die Anwesenheit von Atropin schon auf diesem Wege ziemlich sicher erkennen lassen und namentlich noch vorhandene fremde Substanzen zweifellos nachgewiesen werden können, was bestimmend für das weitere Verfahren ist. 4. Der volle Beweis kann weder durch die krystallographische Bestimmung, noch durch die Gulielmo-Brunner'sche

Geruchsreaktion, sondern nur durch ein positives Ergebnis des physiologischen Experimentes erbracht werden. Es empfiehlt sich hierzu wegen seiner hohen Empfindlichkeit vor allem das gesunde Menschenauge, und kann dasselbe bei exaktem Reinigungsverfahren unbedenklich auch dann verwendet werden, wenn das Atropin aus Leichenteilen oder faulenden Substanzen abgeschieden wurde. 5. Das Atropin zeichnet sich durch eine grofse Widerstandsfähigkeit gegen die Fäulnis aus und kann daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auch noch in Leichen aufgefunden werden, die bereits einige Monate begraben waren. 6. Das Resultat der chemischen Untersuchung kann infolge der erwiesenen raschen Ausscheidung des Atropins durch den Harn dann in Frage gestellt werden, wenn der Tod erst nach Tagen eingetreten ist, und behufs Entfernung des Giftes noch besondere therapeutische Mafsnahmen ergriffen wurden. (EULENBERG's Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **44**. 52—95. Graz.)

7. Analytische Chemie.

C. Reinhardt, *Herstellung einer haltbaren Jodkaliumstärkelösung.* In einen ein Liter fassenden ERLENMAYER'schen Kolben bringt man 5 g fein zerriebenes Stärkemehl, 50 ccm Wasser, schüttelt tüchtig durch und lasse aus einer Pipette 25 ccm Kalilauge (1 Tl. mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat auf 3 Tle. Wasser) einfliefsen. Durch starkes Schütteln wird man eine gleichförmige gallertartige Masse erhalten, dann setzt man 500 ccm Wasser und 2 g Jodkalium hinzu und erhitzt den Kolben auf einer Asbestplatte unter öfterem Umschütteln zum Kochen, worauf die Lösung sich vollständig klärt. Nach dem Abkühlen erhitzt man die Lösung durch Zusatz von destilliertem Wasser und filtriert. Sie braucht nicht im Dunkeln aufbewahrt zu werden. (Ztschr. anal. Chem. **25**. 37.)

A. Schmidt-Mühlheim, *Nachweis von Finnen in Wurst und zerkleinertem Fleisch.* Vf. empfiehlt nachstehendes Verfahren, welches sich darauf stützt, dafs die Blasenkörper von Finnen dem Magensaft gegenüber eine aufserordentlich grofse Widerstandsfähigkeit besitzen. Eine genügend grofse Probe der Wurst oder des gehackten Fleisches wird mit dem sechs bis achtfachen Volum von künstlichem Magensaft (durch Extraktion der Magenschleimhaut von Hunden oder Schweinen mit Glycerin in haltbarem Zustande zu gewinnen) einige Stunden unter wiederholtem Umrühren bei 40° digeriert. Während Fleisch verdaut wird, und Fett sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird nur die Blasenwand etwa vorhandener Finnen angegriffen, während deren Kopfzapfen, besonders aber die Köpfe und Hakenkränze intakt bleiben. Da diese Teile ein hohes spezifisches Gewicht besitzen, so sammeln sie sich am Grunde des Gefäfses als etwa reiskorngrofse, weifse Körper an, die man mit Hilfe von Präpariernadeln leicht herausholen und mikroskopisch untersuchen kann. Zur Aufhellung des Präparates benutzt man zweckmäfsig verdünntes Glycerin. (Pharm. Ztg. 1886. 44.)

L. Rinman, *Über die Silberblechschwefelprobe.* Eine genaue Schwefelbestimmung im Roheisen ist sowohl nötig, wenn dieses zu schmiedbarem Metall verfrischt werden soll. als auch dann, wenn die Eigenschaften des Roh- oder Gufseisens von dessen Schwefelgehalt abhängen. Sehr gewöhnlich ist nun die EGGERTZ'sche Schwefelbestimmung mittels Silberbleches, wobei aber sehr bedeutende Ungenauigkeiten unterlaufen können, wenn man nicht die Vorsicht braucht, das Roh- oder Gufseisen zuvor in graues oder graphitisches Eisen zu verwandeln. Vor mehreren Jahren machte Vf. Tiegelproben mit einem kalk- und manganhaltigen Eisenerz, welches ganz fein eingesprengten, nur mit der Lupe sichtbaren Magnetkies enthielt. Dieses Erz gab mit Quarz ein klares, wenig gefärbtes Glas und Roheisen mit weifsem Bruch; aber mit 50 p. c. eines quarzigen, schwefelfreien Oxyderzes gattiert, lieferte dasselbe Erz ein graphitisches Roheisen. In dieser Probe hätte nun der Schwefelgehalt nur halb so grofs sein müssen als in der ersten. Aber letztere gab auf dem Silberbleche nur eine Messingfarbe, während die zweite Probe dasselbe blau färbte. Ganz kürzlich fand Vf. in einem Roheisen mit weifs und grau gemengtem Bruch nur 0,03 p. c. S, während dasselbe, im Kohlentiegel umgeschmolzen, auf dem Silberblech 0,075 p. c. lieferte. Demnach ist das Umschmelzen der Eisenprobe das einfachste und sicherste Mittel für ein zuverlässiges Resultat. Wie es scheint, ist hierauf öffentlich noch nicht aufmerksam gemacht worden. (Jern. Kont. Ann. 1885. 362; B.- und H.-Ztg. **45**. 79—80.)

J. Mühe, *Über das Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem, destilliertem Wasser und über die Prüfung von Jodkalium.* Der Vf. hat durch Versuche gefunden, dafs Wasser, welches zugleich Luft und Kohlensäure enthält, zersetzend auf das Jodkalium einwirkt, so dafs die Lösung mit neutraler Stärkelösung eine blaue Färbung giebt. Er führt dieses Verhalten auf die Anwesenheit des Kohlensäurehydrates (H_2CO_3), in solchem

Wasser zurück. Dieses Verhalten ist nicht ohne Bedeutung für die Analyse des Jodkaliums auf Verunreinigungen, von welchen hier in Betracht kommen: 1. die mit kohlensaurem Kali, 2. mit Jodsäure, 3. mit Salpetersäure.

1. Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Pottasche geschieht nach der Pharmacopöa, indem man auf feuchtes, rotes Lackmuspapier Bruchstücke von Krystallen des Präparates streut und dieselben alsbald wieder entfernt; blaue Punkte auf den Stellen des Papieres, an welchen die Krystallrudimente gelegen haben, zeigen einen Gehalt an Pottasche an. Wendet man nach der Vorschrift H. Hager's nur feuchtes, nicht nasses Reagenspapier an, so wird man stets, auch bei Benutzung nicht ausgekochten Wassers, befriedigende Resultate erhalten, da so nur grobe Verunreinigungen mit Pottasche ermittelt werden können; bespritzt man indes die Krystallrudimente auf dem Reagenspapier mit luft-, resp. kohlensäurehaltigem Wasser, so wird man immer, je nach dem Kohlensäuregehalte des Wassers, eine mehr oder minder alkalische Reaktion erhalten, auch wenn eine Verunreinigung des Salzes mit Pottasche nicht vorliegt. Das Schering'sche Jodkalium, welches dem Vf. bei seinen Experimenten zu Gebote stand, reagiert in sorgfältig ausgekochtem Wasser gelöst, neutral, wendet man dagegen luft- oder kohlensäurehaltiges an, so wird man stets eine alkalische Lösung erhalten. Es empfiehlt sich daher, bei dieser Prüfung nur mit luftfreiem Wasser zu operieren!

2. Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Jodsäure geschieht in der Weise, daſs man eine fünfprozentige wässerige Lösung des Salzes mit etwas Stärkelösung und einigen Tropfen verdünnter Stärkelösung versetzt. Es existieren bezüglich des Jodsäuregehaltes des Jodkaliums nur deshalb so viele Kontroversen, weil bei der Prüfung entweder eine stickoxydhaltige Schwefelsäure oder sauer reagierende Stärkelösung oder, was am häufigsten der Fall sein wird, lufthaltiges Wasser benutzt wird, welche alle drei für sich schon geeignet sind, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden. Zur Vermeidung solcher Resultate ist unbedingt erforderlich, eine vollkommen reine Schwefelsäure, sorgfältig ausgekochtes Wasser und vollständig neutrale Stärkelösung anzuwenden.

3. Die Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Salpetersäure wird ausgeführt, indem man zu einem Gemisch von Salzsäure mit Zink, welches reichlich Wasserstoff entwickelt, eine fünfprozentige, mit Stärkelösung versetzte Jodkaliumlösung fügt, eine Blaufärbung zeigt einen Gehalt von Nitrat an. Die Kontroversen, welche bezüglich des Nitratgehaltes des Jodkaliums bestehen, haben zum Teil ihren Grund in dem benutzten Wasser und der Stärkelösung aus den sub 2 angeführten Gründen. Andere Fehlerquellen können daraus entstehen, daſs die Salzsäure Spuren freien Chlors enhält, welches sofort Jod abscheiden wird, andererseits daraus, daſs zu viel Zink und zu viel Salzsäure zur Entwicklung von Wasserstoff angewendet wird. Im letzteren Falle wirkt einesteils eine gröſsere Menge Salzsäure zerlegend auf das Jodkalium ein und scheidet daraus Jod ab, anderenteils kann sich die Temperatur der Flüssigkeit so steigern, daſs momentan gebildete Jodstärke entfärbt wird und sich somit der Beobachtung entzieht. Am zweckmäſsigsten wendet man 1 g Zink und 7—8 g verdünnte Salzsäure (gleiche Teile Säure und ausgekochten Wassers) zur Entwicklung von Wasserstoff an.

Als Resultat der vorliegenden Ausführungen ergiebt sich, daſs man Jodkalium nur in vollkommen luftfreiem, resp. kohlensäurefreiem Wasser unzersetzt auflösen kann, und daſs man bei der Prüfung des Jodkaliums stets mit gut ausgekochtem Wasser, mit vollkommen neutraler Stärkelösung und mit chemisch reinen Säuren operieren muſs. Infolge der leichten Zersetzbarkeit des Jodkaliums hält Vf. es auſserdem für unzweckmäſsig, Lösungen dieses Salzes vorrätig zu halten.

Vf. behält sich vor, demnächst über das Verhalten von Kohlensäure (H_2CO_3) zu anderen Salzen Mitteilung zu machen. (Pharm. C.-H. **27**. 56—57.)

8. Technische Chemie.

Edmund O. v. Lippmann und **Georg Lunge**, *Verfahren zur Regenerierung von Strontian aus den Rückständen der nach dem Strontianitverfahren zur Entzuckerung zuckerhaltiger Säfte oder Melassen arbeitenden Fabriken.* Neu und Gegenstand des Privilegiums (Österr.-Ungar. Privileg. v. 29. Aug. 1885) ist: 1. die Verwertung der bisher unbenutzten Rückstände der mit Strontian arbeitenden Fabriken, sei es in frischem, breiförmigem oder in verwittertem Zustande, durch Aufschlieſsen mit möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure und Behandlung der Chloride entweder a. durch gleichzeitige oder successive Entfernung von Kieselsäure, Eisen und Thonerde, nach einem der angegebenen Verfahren (Gelatinieren, Erhitzen, Fällen mit Calciumcarbonat), darauf folgende Fällung mit Alkalicarbonat, Glühen des Niederschlages und Trennung des Ätzstrontians vom Ätzkalk durch Auslaugen, oder b. durch Fällung von Strontiumsulfat mittels Alkalisulfat,

Umsetzung des Strontiumsulfates durch ein Alkalicarbonat in Strontiumcarbonat und Alkalisulfat, und Wiederbenutzung desselben zur Fällung des Strontiums aus den Lösungen der Chloride, alles nach den im obigen näher beschriebenen Methoden. 2. Die Reinigung der Salzsäure von Schwefelsäure mittels Strontiansalzes unter Verwertung des dabei gebildeten Strontiumsulfates. 3. Die Abscheidung der bei dem beschriebenen Verfahren in gallertartigem Zustande auftretenden Kieselsäure, zwecks Verwertung zu Wasserglas, hydraulischem Kalk, Reinigung und Entfärben von Flüssigkeiten und zu anderen technischen Zwecken. 4. Die Darstellung von reinem Chlorstrontium. 5. Die Darstellung und technische Verwertung eines Gemenges von Eisenoxyd und Thonerde, oder Eisenoxyd, Kieselsäure und Thonerde, als Nebenprodukt bei dem von den Vff. beschriebenen Verfahren. 6. Die Anwendung der sub 1—5 geschilderten Punkte auf die Extraktion von Strontian aus dem in der Natur vorkommenden unreinen Strontianerze. (Illustr. Österr.-Ungar. Patentbl. 1885. 270; Scheibl. N. Z. **16**. 9—11.)

C. Scheibler, *Die Technik des mir unter Nr. 22000 patentierten Verfahrens der Darstellung von Monostrontiumzucker aus Melasse und Sirupen.* Nachdem die von dem Vf. gemachte Erfindung der Abscheidung des Zuckers aus Melassen oder anderen zuckerhaltigen Flüssigkeiten in der Gestalt von Monostrontiumsaccharat in zwei gröſseren Fabriken erfolgreich ausgeübt worden ist (eine dritte Fabrik wird in einigen Wochen den Betrieb beginnen), und nachdem die von den Erwerbern der Rechte des Vf's. aus Patent Nr. 15385 erhobenen Ansprüche auf unentgeltliche Überlassung seiner Patentrechte aus Nr. 22000 zurückgewiesen sind, scheint dem Vf. der Zeitpunkt gekommen, die Technik des Monosaccharatverfahrens eingehender darzulegen, als es in den Patentschriften geschehen konnte. Diese sehr umfangreiche Beschreibung umfaſst folgende Abschnitte: 1. Vermischung von Ätzstrontium und Melasse zur Bildung von Monostrontiumzucker. Abkühlung dieser Mischung durch Gegenstromkühler. Krystallisation des Monostrontiumzuckers. 2. Trennung des Monostrontiumzuckers von der noch zuckerhaltigen Mutterlauge. 3. Verarbeitung der zuckerhaltigen Mutterlauge von Monostrontiumsaccharat. 4. Zerlegung des Monostrontiumzuckers durch Kohlensäure in Zuckerlösung und kohlensaures Strontium, und Trennung dieser letzteren durch Filterpressen. 5. Verarbeitung der gewonnenen Zuckerlösung für sich auf Füllmasse oder in Verbindung mit der Verarbeitung von Rübensäften. 6. Verarbeitung der bei der Operation 3. verbleibenden Nichtzuckerlauge (Endlauge) behufs Gewinnung des darin noch enthaltenen freien und gebundenen Strontians und Verwertung der strontianfreien Nichtzuckerlaugen. 7. Bezug und Verarbeitung des kohlensauren Strontiums zu Ätzstrontium. 8. Schematische Übersicht über den Zusammenhang der Operationen des Monostrontiumverfahrens. 9. Ergänzende Bemerkungen. Kombination der Melasseentzuckerung mit der Rübensaftverarbeitung. Arbeitsmethode bei Melassen, welche sehr reich an Melitriose (Raffinose) sind. 10. Vorzüge des Monostrontiumsaccharatverfahrens vor anderen Methoden der Zuckergewinnung aus Melasse. (Scheibler's N. Z. **16**. 1—6. 13—18.)

Hippolyte Leplay, *Über das Vorkommen eines optisch neutralen Zuckers in den Produkten der Zuckerfabrikation.* Besprochen von Edm. O. v. Lippmann (vergl. **85**. 925.) (Scheibler's N. Z. **16**. 25—28.)

Carl Genth und **Emil Pfeiffer**, *Physiologische Versuche über den Nährwert des Kemmerich'schen und Koch'schen Fleischpeptons.* Die Versuche wurden an Menschen angestellt. Zwei Versuchspersonen hielten während der ganzen Versuchszeit streng die einmal gewählte Diät ein. Harn und Fäces wurden in 24 stündigen Perioden aufgefangen, gemessen und gewogen und ihr Stickstoffgehalt bestimmt, und zwar der Harnstoff nach der Liebig-Pflüger'schen Methode, die Harnsäure durch Ausscheidung mittels Salzsäure und Umkrystallisieren, und der Stickstoffgehalt der Fäces nach der Kjeldahl'schen Methode.

Die beiden in Frage kommenden Fleischpeptone unterscheiden sich schon durch äuſsere Merkmale nicht unbedeutend. Das Koch'sche Präparat, welches dunkler als das Kemmerich'sche, beinahe schwarz aussieht, hat eine mehr geleeartige Konsistenz. Das Kemmerich'sche Präparat ist etwas heller, bräunlich, von der Konsistenz eines dicken Honigs. Beide Präparate geben in warmem Wasser verteilt eine völlig flüssige, fleischbrühartige Suppe, in welcher keine festen Teile zu erkennen sind und welche mit Salz versetzt einen angenehmen Geschmack hat. Während jedoch das Kemmerich'sche Präparat eine ganz reine Geschmacksempfindung hervorruft, hat das Koch'sche einen brenzlichen Nachgeschmack, welcher nach den Erfahrungen der Vff. den Genuſs desselben den meisten Menschen auf die Dauer verleidet. Auffallend ist es, daſs der intensiv bittere Geschmack, welcher für peptonisierte Eiweiſslösungen so charakteristisch ist, beiden Präparaten gänzlich abgeht.

Durch zwei Versuche wurde bestimmt: das Körpergewicht, der Stickstoffgehalt der

Nahrung, der Zusatz an Pepton, der Stickstoffgehalt des Peptons, die Ausscheidung an Harnstoff, an Harnsäure, sowie an Stickstoff in den Fäces. Hieraus wurde die Stickstoffbilanz gezogen. Indem wir auf die Einzelheiten der Arbeit verweisen, seien hier die Resultate derselben zusammengestellt.

Die beiden Fleischpeptonpräparate haben einen hohen Nährwert. Das Präparat von Kochs hat vor dem von Kemmerich hergestellten Präparate keinerlei Vorzüge. Im Gegenteile leistet das Kemmerich'sche Präparat in den von den Vff. vorgeführten Fällen sowohl bei überschüssiger Ernährung, als auch bei ungenügender Ernährung mehr als das Präparat von Kochs, indem es bei ersterer einen gröfseren Ansatz, bei letzterer eine bedeutendere Verringerung des Stickstoffverlustes veranlafst.

Was die Zweckmäfsigkeit der Dosierung beider Präparate betrifft, so erlauben unsere Versuche kein bestimmtes Urteil über die Vorzüge oder Nachteile derselben. Es scheinen hierbei individuelle Verhältnisse von Einflufs zu sein. Durch seine gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch seinen angenehmen Geschmack hat das Kemmerich'sche Präparat entschieden praktische Vorzüge vor dem Fleischpepton von Kochs. Dadurch, dafs gröfsere Dosen des Kochs'schen Präparates Darmreizung und Durchfälle veranlassen können, wird seine Anwendung wesentlich beschränkt. Das Kemmerich'sche Präparat leistet, im Klysma appliziert, Aufserordentliches.

Die Vff. wollen es nicht unterlassen, hier noch speziell darauf hinzuweisen, dafs die Resorption von ziemlich bedeutenden und für die Ernährung und Erhaltung des Körpers wichtigen Mengen von Stickstoff, wie sie sich beim Genusse der Fleischpeptone erzielen liefs, mit einer sehr geringen Vermehrung des Körpergewichtes Hand in Hand geht. Denn wenn sie auch aus ihren Angaben über die Veränderungen des Körpergewichtes keine bindenden Schlüsse auf Ansatz oder verminderte Abgabe stickstoffhaltiger Substanz ziehen wollen, so geht aus denselben doch zweifelsohne mit Sicherheit hervor, dafs die Körper der beiden Versuchspersonen unmöglich so grofse Mengen von Körpersubstanz angesetzt oder erspart haben, wie sie den resorbierten Stickstoffmengen entsprechen. Die Fleischpeptone scheinen daher als sehr geeignete Nahrungsmittel bei allen Kuren, welche auf eine Reduktion des Körpergewichtes hinzielen. Aus den Untersuchungen von Baur und Voit geht hervor, dafs man bei Darreichung von Peptonen nur geringer Mengen von Eiweifs bedarf, um den Körper auf seinem Eiweifsbestande zu erhalten', dafs aber nur soviel unverändertes Eiweifs einverleibt werden mufs, als zum Wiederersatze der Gewebe erforderlich ist. Und da es nun bei allen Entziehungskuren, mögen sie Namen haben, wie sie wollen, denn doch immer auf Reduktion der Nahrung überhaupt ankommt, so bieten die künstlichen Peptonpräparate ein willkommenes Mittel, auch die Darreichung der Albuminate zu beschränken, ohne einen Verlust an stickstoffhaltiger Substanz befürchten zu müssen, und ohne auf der anderen Seite einen Fettansatz zu begünstigen. (Rep. anal. Chem. 6. 73—73. 87—93 und 104—10. Anfang Februar. Wiesbaden.)

Bissinger und **Henking**, *Zur Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer.* Mitteilung aus dem Laboratorium der amtlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Mannheim. (Rep. anal. Chem. 6. 101—104.)

Kleine Mitteilungen.

Über die fabrikmäfsige Darstellung der Natronchromate, von Nic. Walberg. Zur Darstellung des neutralen Natriumchromates, Na_2CrO_4, wurden 6 Tle. fein pulverisiertes Chromerz (mit 44 p. c. Cr_2O_3), 3 Tle. calcinierte Soda (mit 92 p. c. kohlensaures Natron) und 3 Tle. Kreide acht Stunden im Flammofen in oxydierender Flamme geglüht, wobei der Ofen auf einmal 1 t Beschickung fafste. Die noch heifse Masse wurde systematisch mit Wasser ausgelaugt, so dafs eine Lauge von 45° B entstand; dieselbe wurde in einem eisernen Kessel bis zu 52° B eingekocht und dann in mit Blei beschlagene Kästen ausgegossen. Nach der Abkühlung der Lauge schieden sich aus derselben nadelförmige, gelbe Krystalle der Verbindung $Na_2CrO_4 . 10H_2O$ heraus. Da dieses Salz leicht in Wasser löslich ist, so konnte es nicht durch Auswaschen von der Mutterlauge befreit werden, sondern mittels einer Schleudertrommel. Die Krystalle wurden dann in eine Trockenkammer gebracht, welche nicht über 30° erwärmt wurde und mit gutem Luftwechsel versehen war; hier verwitterten sie und, indem sie ihr Krystallwasser vollständig verloren, zerfielen sie zu einem kanariengelben Pulver.

So dargestelltes neutrales Natronchromat hatte folgende Zusammensetzung: 96,60 neutrales chromsaures Natron, Na_2CrO_4, 0,92 schwefelsaures Natron, 0,40 im Wasser unlöslicher Rückstand, 1,28 Wasser.

Darstellung des Natrondichromates. Aus Deutschland eingeführtes Natrondichromat stellte ein orangerotes, leicht Wasser anziehendes und dann zerfließendes Pulver dar. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 67,98 Chromsäure, 4,11 Wasser, 0,40 unlöslicher Rückstand, 2,93 Schwefelsäureanhydrid, 0,39 Chlor, 0,05 Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Spur Kali, 24,14 Natron als Rest. Aufserdem hat die qualitative Untersuchung die Anwesenheit des neutralen chromsauren Natrons ergeben.

Die Laboratoriumsversuche haben gezeigt, dafs Natrondichromat desto leichter an der Luft zerfliefst, je reiner es ist, d. h. je mehr Chromsäure es enthält. Vf. hat daher, weil auch die Ware in hölzerne Fässer eingepackt einen langen Wassertransport zu bestehen hatte, vorgezogen, Natriumdichromat mit nicht mehr als 72,5 p. c. Chromsäuregehalt zu erzeugen. Als Ausgangsmaterial zu dieser Fabrikation nahm er das oben erwähnte krystallisierte Monochromat, weil konzentrierte Natriumchromatlösungen beim Kochen sich teilweise zersetzen, indem sich Chromoxyd bildet. Als er versuchte, das neutrale Salz, ohne es vorher in Krystallen abzuscheiden, unmittelbar in der ursprünglichen Lösung durch Schwefelsäure in das saure Salz überzuführen, erhielt er Natriumdichromat von einer gelbroten Farbe, welche von dem beigemengten chromsauren Chromoxyd schmutzig war.

Um bei der fabrikmäßigen Darstellung die Zersetzung des neutralen Salzes beim Verdampfen der Laugen möglichst zu vermeiden, strebte er darauf hin, durch systematisches Auslaugen möglichst starke Laugen zu erhalten, wobei auch natürlich an dem zum Eindampfen nötigen Brennmaterial erspart wurde. Beim Abkühlen der eingekochten Laugen des neutralen Salzes schied sich auch Chromoxyd heraus; es war aber nicht schwer, die Krystalle der neutralen Verbindung von dem letzteren zu trennen.

Die aus der Schleudertrommel erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst, welches zuerst durch Dampf bis zum Sieden erwärmt war; von dem neutralen Salze nahm Vf. soviel, um eine Lauge von 40° B. zu erhalten; zu letzterer wurde Kammersäure in solcher Menge zugegossen, um neutrales Salz vollständig in das saure Salz überzuführen. Das Ende dieser Reaktion bestimmte er durch Jodkaliumstärkepapier: der kleinste Überschufs der Schwefelsäure nach dem Überführen des neutralen Salzes in das saure liefs sich durch Jodausscheidung und Braunfärbung des Papieres erkennen. Zu der so erhaltenen heifsen Lauge wurde noch soviel neutrales Salz hinzugefügt, um als Endprodukt ein Dichromat mit 72,5 p. c. Chromsäure zu erhalten.

Die Lauge, welche schwefelsaures Natron, neutrales und saures Chromat enthielt, wurde in mit Blei beschlagenen Kästen stark abgekühlt, wobei das erste Salz gröfstenteils herauskrystallisierte; die Chromate blieben aber aufgelöst. Zur Abkühlung benutzte Vf. im Winter die natürliche Kälte, indem die Krystallisationsgefäfse in einem ungeheizten Raume standen. Für den Sommer diente ein mit Erde bedeckter Keller, der durch eine hölzerne Gitterwand in zwei ungleich grofse Teile getrennt war; in dem grofsen standen die Kästen mit der Lauge, und der kleinere wurde bis oben mit Eis gefüllt, welches man nach Bedarf durch neues ersetzte. Eine Abkühlung bis zu + 1° genügte vollständig, um das schwefelsaure Natron gröfstenteils auszuscheiden. Nachdem diese Temperatur erreicht war, zog man die Mutterlauge durch Heber ab; die Krystalle des schwefelsauren Natrons wurden auf Siebe gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen.

Die abgegossene Mutterlauge zeigt kalt 40—42° B.; sie wurde mittels Filterpresse filtriert und dann in einem eisernen Kessel auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren bis zur Trockne eingedampft. Bei dem Trockenwerden backte sich die Masse zu Klumpen zusammen, welche mit eisernen Krücken zerschlagen und von dem Boden des Kessels abgekratzt wurden, um das Anbrennen zu verhindern; die vollständig getrocknete Masse stellte eigrofse Klumpen dar. Sie wurde noch in heifsem Zustande zuerst auf einem Mahlgange gepulvert, wie er zum Knochenmahlen gebraucht wird, und dann unmittelbar auf eine Walzenmühle, wo sie zu ganz feinem Pulver verwandelt wurde.

Da das Natrondichromat infolge seiner leichteren Löslichkeit noch giftiger ist, als das Kaliumdichromat, so waren beide Mahlapparate mit dichten Hüllen bedeckt und mit dem Schornsteine in Verbindung gesetzt, wohin ein starker Luftsauger den ganzen Staub entfernte. Die Fässer, vorerst mit Papier beklebt, stellte man unter die Walzenmühle, so dafs sie sich unmittelbar mit der Ware füllten.

So erzeugtes Natrondichromat stellte ein feines orangerotes Pulver von folgender Zusammensetzung dar:

Chromsäure	72,30	entsprechend	Natrondichromat	81,59
Natron	26,20		Natronchromat	16,08
Schwefelsäureanhydrid	1,40		Schwefelsaures Natron	2,23.
Chlor	Spur			
Unlöslicher Rückstand	Spur			
Wasser	0,10			

(Pol. Journ. 259. 188—90.)

Entfernung von Chlor oder schwefliger Säure beim Bleichen, von G. Lunge. Zur Entfernung der letzten Bleichmittelreste aus Faserstoffen benutzt der Vf. Wasserstoffsuperoxyd. Beim Bleichen mit Chlorkalk giebt das Wasserstoffsuperoxyd seinen wirksamen Sauerstoff zusammen mit demjenigen der Unterchlorigsäure ab, wodurch letztere, resp. ihre Salze zerstört werden. Das Wasserstoffsuperoxyd kann also als „Antichlor" in der Bleicherei von Pflanzenfasern oder Papierstoff dienen, um die Haltbarkeit der gebleichten Stoffe zu erhöhen und den Bleichgeruch zu entfernen, ohne daſs die bekannten Nachteile anderer Antichlore, z. B. des Natriumthiosulfates, auftreten.

Andererseits kann das Wasserstoffsuperoxyd dazu dienen, um die nach dem Schwefeln der Wolle und Seide hartnäckig in der Faser zurückgehaltene und durch kein Waschen zu beseitigende Schwefligsäure durch Oxydation zu entfernen. Bei dem gewöhnlichen Verfahren geht die Schwefligsäure, welche vielleicht in chemischer Verbindung mit einem Bestandteile der tierischen Faser steht, nur ganz allmählich durch Abdunsten oder Oxydation fort, wobei ein Nachgilben der gebleichten Faser eintritt; ihr Vorhandensein in der Faser ist auch für viele Färbearbeiten sehr störend und erschwert z. B. die Verbindung von weiſser Seide oder Wolle mit Silberfäden, welche sich bald schwärzen. Wenn man dagegen die geschwefelte Seide oder Wolle nach dem Waschen mit einer äuſserst verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so wird die an die Faser gebundene Schwefligsäure sofort in Schwefelsäure übergeführt, welche man durch weiteres Waschen vollständig entfernen kann. Ein kleiner Überschuſs von Wasserstoffsuperoxyd ist natürlich ganz unschädlich und kann die Bleiche nur befördern. (D. P.; Pol. Journ. **259**. 196.)

Darstellung von Zinnchlorid, von Franz Meilly. Zinnoxyd oder Zinnoxydhydrat, beispielsweise aus Weiſsblechabfällen durch Behandlung mit Ätznatronlösung und Salpeter erhalten, wird in einem starken Überschuſs von Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung so lange gekocht, bis sämtliches Zinnoxychlorid in Zinnchlorid übergeführt und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt ist. Diese unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 p. c. vom Gewicht des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, ca. 5 p. c. gebrannter Magnesia und ca. 20—40 p.c. Sand oder Kieselsäure (Infusorienerde) vermischt. Aus der getrockneten porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strom von überhitztem Wasserdampf oder einem indifferenten Gase abdestilliert. (D. P. Pol. Notizbl. **41**. 17.)

Gewinnung von Ferrocyanverbindungen, von Max Hempel und Alfred Sternberg. Zum Ausbringen von Ferrocyanverbindungen aus unbrauchbar gewordener Gasreinigungsmasse der Gasfabriken, sowie aus anderen ferrocyanhaltigen Massen mittels wässerigen Ammoniaks werden die betreffenden Massen zunächst zur Gewinnung der Ammoniaksalze mit warmem Wasser von etwa 60° ausgelaugt, bis schwefelsaure und Rhodansalze in Waschwasser nicht mehr nachweisbar sind. Hierauf wird die Masse mit der drei- bis fünffachen theoretisch notwendigen Menge wässerigen, etwa zehnprozentigen starken Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die hierdurch resultierende Lösung von Ferrocyanammonium kann in bekannter Weise auf Berlinerblau oder gelbes Blutlaugensalz verarbeitet werden. (D. R. P. 33936 vom 21. November 1884. Pol. Notizbl. **41**. 17.)

Darstellung von Dimethylparaphenylendiamin und Chlorsubstitutionsprodukte desselben aus Nitrosodimethylanilin, von Richard Möhlau. Durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin bei Temperaturen bis zu 100—110° C. entsteht ein Gemenge von Dimethylparaphenylendiamin und dessen Mono- und Dichlorsubstitutionsprodukt. Durch Verwendung mit Chlor beladener konzentrierter Salzsäure, durch Anwendung eines geschlossenen Gefäſses bei Reaktion oder nachträgliche Behandlung des Reaktionsproduktes mit Chlor wird die Chlorierung befördert. Aus dem Reaktionsprodukt macht man mit Alkali die Basen frei und scheidet diese durch fraktionierte Destillation, wobei die gechlorten Dimethylparaphenylendiamine über 260° C. destillieren. (D. P. Pol. Notizbl. **41**. 17.)

Über die Brotbereitung, von Balland. Die Brotgärung wird durch das natürliche Ferment des Getreides bewirkt, und sind die während der Brotbereitung beobachteten Vorgänge (Umwandlung von Kleber und Stärke, Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, Färbung des Schwarzbrotes) auf die Wirkung des durch Wärme und Wasser in Thätigkeit gesetzten Fermentes zurückzuführen. Zunächst hydratiert sich der Kleber und wird zäh, wodurch er dem Teig die Geschmeidigkeit und Kohäsion giebt, welche die Stärke allein nicht hervorbringen kann. Der veränderte Kleber bildet gleichsam ein bewegliches Netz, in welchem die sich bildenden Gase zurückgehalten werden. Später giebt er, indem er im Ofen fest wird, dem Brote seine bestimmte Form. Einer der wesentlichsten Punkte bei der Brotbereitung besteht darin, den Augenblick zu verwerten, in welchem der Kleber im Sauerteig oder im Brotteig das Maximum seiner Kohäsion hat. Geht die Wirkung des Ferments zu weit, so wird der Kleber flüssig und hält dann nicht mehr die Gase zurück; diese entweichen, und das Brot wird platt. Zugleich mit dem Kleber hydratiert sich auch die Stärke, und unter dem Einflusse dieser gleichzeitigen

Umwandlungen erfolgt die Bildung von Säure und Zucker, welche im Getreide nicht zu präexistieren scheinen. Unter den Umwandlungsprodukten des Zuckers findet man Alkohol und Kohlensäure. Alle diese Veränderungen vollziehen sich im Sauerteig und im Brotteig unter dem Einflusse des natürlichen Ferments mit einer Sicherheit und Regelmäßigkeit, welche man durch künstliche Mittel (chemisches Brod ohne Hefe) nicht erreichen kann. Der Brotteig enthält mehr Wasser als der Sauerteig, und der Kleber ist in ihm weniger zäh. Auch ist der Brodteig weniger reich an Säure und Zucker. Der Säuregehalt eines Sauerteiges kann, als Schwefelsäure berechnet, 0,35 p. c. erreichen, derjenige des Brotteiges ist 0,12—0,20 p. c. Ein guter Sauerteig verdoppelt während seiner Bildung sein Volum, schwimmt auf Wasser und behält seine Form. Im Ofen dehnt sich der Teig aus, wird hart und verliert Wasser. Dieser ganze Verlust beschränkt sich indes auf die Rinde, denn die Krume enthält nicht weniger Wasser als der Teig, wenn er in den Ofen kommt. Unter dem Einflusse der Wärme wird der Gehalt an Zucker vermehrt und an Fettkörpern vermindert. Die Rinde enthält mehr Zucker und weniger Fettkörper als die Krume. Die Ausdehnung des Brodes erfolgt durch den Wasserdampf und die während der Brotbildung erzeugte Kohlensäure. Sobald das Brot aus dem Ofen kommt, kondensiert sich der Dampf, und die von aufsen eindringende Luft verdrängt nach und nach Feuchtigkeit. Das gegenwärtig bereitete französische Soldatenbrod enthält: Wasser 39 p. c., Säure 0,15 p. c., stickstoffhaltige Körper 9 p. c., Fettkörper 65 p. c., Zucker 1,80 p. c., holzige Stoffe 0,55 p. c., Asche 0,90 p. c. Bei der Herausnahme aus dem Ofen hat es 40 bis 41 p. c. Wasser, wovon es etwa 2 p. c. verliert. (Journ. Pharm. Chim. [5] 12; Chem. Ztg. 1885. 1616.)

Inhalt: Allain-Le Canu, J., Verb. von Essigäther mit Chlormagnesium 212. — Arnell, K., Einw. von Schwefelsäure auf β-Monochlornaphtalin 213. — Balland, Brotbereitung 223. — Bartoli, A. und G. Papasogli, Oxydationsprodukt des Kohlenstoffs 213. — Bikfalvi, K., Wirk. des Alkohols, Kaffees etc. auf die Verdauung 215. — Bissinger und H. Henking, Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer 221. — Bouchardat, G. und J. Lafont, Einw. von Essigsäure auf Terpentinöl 213. — Dubois, Ch. und L. Padé, Unters. der Fette 212. — Flückiger, F. A., Wurmsamen u. Best. des Santonins 213. — Friswell, R. J. und A. G. Green, Relation des Diazobenzanilids zum Amidoazobenzol 213. — Genth, C. u. E. Pfeiffer, Nährwert der Fleischpeptone 220. — Greene, W. H., Darst. des Dioxäthylmethylens (Prioritätsreklamation) 211. — Hauser, G., Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Tiere 215. — Hempel, M. und A. Sternberg, Gewinnung von Ferrocyanverbindungen 223. — Henry, L., γ-Brom- und γ-Jodbuttersäure 211. — Holdefleiss, Konservierung des Stallmistes 214. — Knapp, B., Arsenikesser in Steiermark 217. — Kohlrausch, F. u. W. Kohlrausch, Best. des elektrochem. Äquivalents des Silbers 210. — Kratter, J., Gerichtliche Toxikologie (Atropinvergiftung) 217. — Koninck, O. de, Alkaloide 218. — Ladureau, M. A., Inversion der Saccharodiose 212. — Leplay, H., Optisch neutraler Zucker in Produkten der Zuckerfabrikation 220. — v. Lippmann, E. O. u. G. Lunge, Regenerierung von Strontian 219. — Lunge, G., Entfernung von Chlor oder schwefliger Säure beim Bleichen 223. — Meilly, Fr., Darst. von Zinnchlorid 223. — Möhlau, R., Darst. von Dimethylparaphenylendiamin 223. — Mühe, J., Verhalten von Jodkalium zu lufthaltigem destill. Wasser 218. — Müller-Thurgau, H., Zucker in süfsen Kartoffeln 212. — Nicati, W. u. M. Rietsch, Alkaloide und Ptomaïne aus Nährgelatine 214. — Planté, G., Akkumulatoren 210. — Reinhardt, C., Darstellung von haltbarer Jodkaliumstärkelösung 218. — Rinman, L., Silberblechschwefelprobe 218. — Scheibler, C., Darst. von Monostrontiumzucker 220. — Schmidt-Mühlheim, A., Nachw. von Finnen in Wurst 218. — Schulze, E. und E. Bosshard, Amidosäuren aus Eiweifsstoffen 214. — Tommasi, D., Elektrolyse chemischer Verbindungen 209. — Walberg, N., Darst. der Natronchromate 221. — Wenz, J., Verhalten der Eiweifsstoffe bei der Darmverdauung 217.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig) erscheint:

H. v. Helmholtz,

Handbuch der physiologischen Optik.

Zweite umgearbeitete Auflage. Lex. 8.
Mit zahlreichen Holzschnitten.
Erscheint in etwa 10 Lieferungen von 5—6 Bogen. Preis der Lieferung 3 Mark.

In demselben Verlage ist soeben eschienen:

R. Arendt, Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz in Königsberg i. Pr., Sackheimer Hintergasse 27. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Geschichte der Schulbücherfabrikation. Preis 0,50 Mk. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterar. Beilage von **Carl Winter's** Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 31. März 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Paul Kulisch, *Über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf Metallsalzlösungen.* Aus den Untersuchungen des Vf's. geht hervor, daſs der Phosphorwasserstoff auf Metallsalze in zwei Richtungen einwirkt:

1. Die Metallsalze werden reduziert (Kupferchlorid zu Kupferchlorür, Thalliumoxydul zu metallischem Thallium, Goldchlorid zu metallischem Gold, Eisenchlorid zu Eisenchlorür).

2. Der Phosphorwasserstoff setzt sich mit den Metallsalzen zu Phosphormetallen um (mit Kupferchlorür, Wismutsalzen).

In den meisten Fällen verlaufen beide Reaktionen neben einander, so daſs man Gemenge von Metallen mit Phosphormetallen erhält. Dieser Verlauf ist mit Sicherheit festgestellt bei den Lösungen des Kupfervitrioles, den ammoniakalischen Kupferlösungen, den Silber-, Kobalt- und Nickelsalzen. In anderen Fällen (Blei-, Kadmiumsalzen) deutet die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages darauf hin, daſs Gemenge vorliegen von Metall mit Phosphormetall, die man aber nicht voneinander zu trennen oder nebeneinander nachzuweisen im stande ist. Besonderen Wert legt Vf. noch darauf, daſs in diesen Fällen eine ganz auffallende Neigung bei den Niederschlägen vorhanden ist, sich als Spiegel an die Wandungen zu legen. Zwar zeigen nicht die Metalle allein eine solche, aber es ist immerhin bemerkenswert, daſs bei den Versuchen des Vf's. der Niederschlag des metallischen Thalliums ganz besonders schöne Spiegel gab, während da, wo reine Phosphormetalle vorlagen, eine Spiegelbildung niemals zu beobachten war.

Die durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in Metallsalzlösungen erhaltenen Phosphormetalle werden, zumal in feuchtem Zustande, an der Luft leicht oxydiert. Ihre sonstigen Eigenschaften schwanken sehr. Hervorzuheben ist, daſs sie sämtlich durch starke Säuren unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffe zersetzt werden. Phosphorkadmium liefert bei gleicher Behandlung ein selbstentzündliches Gas.

Im allgemeinen wirkt der Phosphorwasserstoff nur sehr langsam auf die Metallsalzlösungen ein. Es beruht dieses offenbar darauf, daſs der Phosphorwasserstoff nur sehr wenig vom Wasser absorbiert wird. In einzelnen Fällen, z. B. bei den Thalliumsalzen, ist erst nach Stunden eine Einwirkung wahrzunehmen. Eine Ausnahme machen in dieser Beziehung die Silbersalze, die durch Phosphorwasserstoff sehr leicht zersetzt werden. (Lieb. Ann. **231.** 327—60. Berlin. Zweites Chem. Instit. der Univers.)

K. Kraut, *Kohlensaures Ammoniak des Handels.* Seit einigen Jahren findet sich kohlensaures Ammoniak im Handel, in einem vorliegenden Preisverzeichnisse als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) bezeichnet, welches sich schon äuſserlich von der altbekannten Handelsware unterscheidet. Während die durchscheinenden Stücke des letzteren Salzes eine gleichmäſsige faserige Struktur zeigen und rechtwinklig auf die halbkugelige Auſsenseite leichter als nach anderen Richtungen spaltbar sind, zerspringt das neue kohlensaure Ammoniak beim Zerschlagen in ganz unregelmäſsige Stücke von körnig krystallinischem Bruche. Die im Laboratorium des Vf's. von Hanekop ausgeführten

Analysen zeigen, dafs dieses neue kohlensaure Ammoniak trotz seines starken Ammoniakgeruches im wesentlichen halb gesättigt saures Salz ist.

				Gefunden		Mittel
NH_3	17	21,52	23,55	23,64	23,53	23,54
CO_2	44	55,69	53,95	53,73	53,82	53,84
H_2O	18	22,79				
$NH_4 H.O_2.CO$	79	100,00.				

Auf 1 Mol. Kohlensäure sind also nur 1,13 Mol. Ammoniak und 1,03 Mol. Wasser vorhanden. In feuchtem, frisch aus der Fabrik kommenden oder in dem unter der Bezeichnung Ammonium carbonicum pulv. verkauften Salze sank der Gehalt an Ammoniak auf 21,05 und 21,38 p. c.

Zum Vergleiche wurde kohlensaures Ammoniak anderer Bezugsquellen, als Ammonium carbonicum purissimum im Handel, untersucht.

			Gefunden	
$N3H_3$	51	32,48	31,47	31,25
$2CO_2$	88	56,05	52,35	52,48
H_2O	18	11,47		
	157	100,00.		

Hier sind, wie schon Divers (Gmelin's Handbuch I. 2. 518) fand, einige Prozente Wasser mehr vorhanden, als der Formel entspricht, ebenso ist der Gehalt an Ammoniak etwas gröfser, als er in einer Verbindung von gleichen Molekülen halb gesättigt kohlensauren und carbaminsauren Ammoniaks sein sollte.

Ein auffälliger Unterschied zwischen beiden Salzen zeigt sich, wenn dieselben der Luft ausgesetzt werden. Stücke des alten kohlensauren Ammoniaks verwittern bekanntlich nach kurzer Zeit zur geruchlosen zerreiblichen Masse von halb gesättigt kohlensaurem Salze, welche sich dann ganz verflüchtigt. Das neue kohlensaure Ammoniak daneben aufgestellt, verflüchtigt sich um vieles langsamer und ungleichmäfsiger. Der Gewichtsverlust betrug nach:

	6	9	17	24	27 Tagen
a.	56	65	85	94	96 p. c.
b.	58	64	79	89	92 „
c.	7	8	13	15	16 „
d.	6	7	13	18	19 „
e.	9	11	16	22	24 „

bei Anwendung a. von Stücken des altbekannten kohlensauren Ammoniaks; b. von Pulver desselben Salzes; c. von Stücken der neuen Handelsware; d. und e. bei Anwendung des als Ammonium carbonicum pulv. bezeichneten Krystallpulvers.

Offenbar ist diese raschere Verflüchtigung des alten Salzes dadurch bedingt, dafs sich das nach dem Entweichen des carbaminsauren Ammoniaks bleibende halb gesättigt kohlensaure Ammoniak in sehr fein verteiltem lockeren Zustande befindet. Bei dem neuen kohlensauren Ammoniak erhält sich die krystallinische Struktur auch beim Liegen an der Luft und setzt dem Verdampfen stärkeren Widerstand entgegen.

Wenn das neue kohlensaure Ammoniak auch für technische und Haushaltszwecke an Stelle des alt gebräuchlichen treten kann, so dürfte doch eine Substituierung für pharmazeutische Zwecke kaum zulässig sein. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 21—22.)

Arthur R. Haslam, *Löslichkeit von Bariumsulfat in Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.* Als der Vf. frisch dargestellte rohe Bromwasserstoffsäure vor der Destillation mit Bariumcarbonat versetzte, um die darin enthaltene Schwefelsäure zu fällen, fand er nach dem Filtrieren, dafs die Lösung noch geringe Mengen von Bariumsulfat enthielt. Er stellte deshalb folgende Versuche an.

Reines Bariumsulfat, erhalten durch Fällung von Bariumchlorid mit einem geringen Überschusse von Schwefelsäure, wurde vier- oder fünfmal durch Dekantieren gewaschen, dann filtriert und auf dem Filter abermals mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat keine Spur von Säure mehr enthielt; hierauf trocknete man es im Wasserbade. Zu diesen Versuchen wurde Wasser angewendet, welches dreimal destilliert worden war und von dem 500 ccm nach dem Eindampfen keinen festen Rückstand mehr hinterliefsen. Die Bromwasserstoffsäure enthielt 40 p. c. HBr, und war durch Einwirkung von Brom auf Phosphor in geschmolzenem Paraffin, tropfenweisen Zusatz von Wasser und

Destillieren dargestellt worden. Diese wohl bekannte Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$P + 5Br + 4H_2O = 5HBr + H_3PO_4.$$

Nach derselben Methode bereitete man auch die Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$P + 3J + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3.$$

Die Löslichkeit des Bariumsulfates in diesen Säuren wurde in der Weise geprüft, dafs man 100 ccm Säure mit 1 g Bariumsulfat in einer Flasche mischte, die Mischung im Sandbade $1/4$ Stunde lang erhitzte, filtrierte und das klare Filtrat in einem 100 ccm-Kolben auffing, welchen man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auffüllte. Diese Lösung wurde dann in zwei gleiche Teile geteilt und jeder Teil zur Trockne gedampft. Der Rückstand wog stets 0,02 g, was einer Löslichkeit von 1 : 2500 entspricht. Derselbe Versuch wurde mit Jodwasserstoff ausgeführt, wobei der Rückstand 0,008 g wog, entsprechend einer Löslichkeit von 1 : 6000. (Chem. N. **53**. 87. 19. Febr. Dublin.)

P. T. Cleve, *Beiträge zur Kenntnis des Samariums.* (Forts. v. S. 182.)

Samariumbromaurat, $SmBr_3 + AuBr_3 + 10H_2O$
Samariumkaliumferrocyanid, $SmKFe6CN + 5H_2O$ (oder $3H_2O$ getrocknet bei 100°)
Samariumplatincyanat, $2Sm(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$
Samariumsulfocyanat, $Sm(CNS)_3 + 6H_2O$
Samariumquecksilbersulfocyanat, $Sm(CNS)_3 + 3Hg(CN) + 12H_2O$
Samariumnitrat, $Sm3NO_3 + 6H_2O$
Samariumjodat, $Sm3JO_3 + 6H_2O$ (getrocknet bei 100° $2H_2O$)
Samariumperjodat, $SmJO_5 + 4H_2O$
Samariumsulfat, $Sm_23SO_4 + 8H_2O$
Samariumkaliumsulfat, $2Sm3SO_4 + 9K_2SO_4 + 3H_2O$
Samariumammoniumsulfat, $Sm_2NH_4.2SO_4 + 4H_2O$
Samariumnatriumsulfat, $SmNa2SO_4 + H_2O$ (?)
Samariumhyposulfat.

Samariumselenate, $Sm_23SeO_4 + 8H_2O$ und $Sm_23SeO_4 + 12H_2O$ und Sm_23SeO_4
Samariumkaliumselenat, $SmK2SeO_4 + 3H_2O$
Samariumammoniumselenat, $SmNH_42SeO_4 + 3H_2O$
Samariumsulfit, $Sm_23SO_3 + 3H_2O$
Samariumselenite, $3Sm_2O_3.8SeO_2 + 7H_2O$ und $3Di_2O_3.8SeO + 28H_2O$
Samariumcarbonat, $Sm_23CO_3 + 3H_2O$ (oder $2H_2O$ getrocknet bei 100°)
Samariumkaliumcarbonat, $SmK2CO_3 + 6H_2O$.
Samariumammoniumcarbonat, $Sm.NH_4.2CO_3 + 2H_2O$
Samariumnatriumcarbonat, $Sm.Na.2CO_3 + 8H_2O$
Samariumborat, $SmBO_3$
Samariumorthophosphat, $SmPO_4$
Samariumpyrophosphat, $SmHO_4.P_2O_5 + 3^1/_2H_2O$
Samariumanhydrometaphosphat, $Sm_2O_35P_2O_5$
Samariumvanadate, $Sm_2O_3.5V_2O_5 + 28H_2O$ und $Sm_2O_3.5V_2O_5 + 24H_2O$
Samariummolybdat, Sm_23MoO_4
Samariumnatriummolybdat, $SmNa2MoO_4$
Samariumnatriumwolframat, $Sm_4Na_{39}WO_4$
Samariummetawolframat, $Sm_2O_3.12WO_3 + 35H_2O$.

(Chem. N. **53**. 67—69. 80—82 und 91—93.)

4. Organische Chemie.

Conrad Kerez, *Über die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe.* Die Halogenverbindungen des Aluminiums weichen bekanntlich in ihrem Verhalten gegen die des Kohlenstoffes sehr erheblich von den entsprechenden Verbindungen anderer Metalle ab.

Nachdem Gustavson (**74**. 259) aus Aluminiumjodid und Kohlenstofftetrachlorid den Jodkohlenstoff CJ_4 und analog noch einige andere Verbindungen erhalten, fand er später (Ber. Chem. Ges. **18**. 157), dafs durch Bromaluminium Isobutylbromid in Butylen und Bromwasserstoff gespalten werde. Durch Prüfung der Frage, ob Chloraluminium sich mit Propyljodid umsetze, kam Köhnlein (Ber. Chem. Ges. **16**. 560) auf eine vorzügliche

Methode zur Darstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, darauf beruhend, dafs der von einem Teile des Propyljodids und seiner Homologen abgespaltene Jodwasserstoff den Rest zu dem entsprechenden Paraffin reduziert.

Im Anschlusse an letztere Arbeit hat Vf. auf Veranlassung von LOTHAR MEYER unternommen, die Abhängigkeit der Reaktion von Druck und Masse, sowie das Verhalten des Aluminiumbromids und -jodids unter analogen Verhältnissen zu untersuchen.

Er stellte sich zu diesem Zwecke reines Aluminiumchlorid, -jodid und -bromid dar und liefs dieselben auf normales Propyljodid bei verschiedener Temperatur und verschieden lange einwirken. Es ergab sich, dafs nur das Aluminiumchlorid, und auch dieses nur bei höherer Temperatur, aus einem Alkoholjodid einen Grenzkohlenwasserstoff (Propan) bildete, während alle anderen Kombinationen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Propylen) lieferten.

Die Menge des hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffes steht in keinem einfachen und unveränderlichen Verhältnisse zu der angewandten Quantität an Aluminiumhalogen. Bei der Einwirkung eines Überschusses an letzterem war in den Versuchen, bei welchen sich Propylen bildete, die Menge dieses Gases, sowie diejenige der entstandenen Salzsäure sehr nahe die bei vollständiger Umsetzung sich berechnende, wenn man die unvermeidlich ziemlich grofsen Versuchsfehler berücksichtigt.

Bei der Bildung von Propan aus Aluminiumchlorid und Propyljodid steigerte sich die Ausbeute an dem Grenzkohlenwasserstoffe nie über etwa 75 p. c. der angewandten Menge und sank in einzelnen Fällen sogar bis auf ungefähr 50 p. c. herab. Die Menge des erhaltenen Gases stand nicht im Verhältnisse zu derjenigen des angewandten Aluminiumchlorides; während bei Einwirkung von 100 Äq. C_3H_7J auf 100 $Al^{1}/_{3}Cl_1$ nur 48,03 Propan aufgesammelt wurden, lieferten 51,4 Äq. $Al^{1}/_{3}Cl_1$ auf 100 Äq. C_3H_7J 73,85 Äq. Propan. Hiernach wird die Umsetzung als eine auf Kontaktwirkung beruhende zu betrachten sein. Der nicht als Kohlenwasserstoff zu erhaltende Teil des Alkyls bei den Versuchen mit Aluminiumchlorid dürfte in Verbindung mit Aluminiumhalogen im Rückstande geblieben sein, etwa entsprechend den von GUSTAVSON erhaltenen und beschriebenen Körpern $AlBr_3.C_4H_8$ und $AlCl_3.C_4H_8$. Diese Verbindungen werden nach ihm durch Wasser zerlegt, unter Abscheidung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, während ihm das Kohlenwasserstoffbromaluminium $AlBr_3.C_4H_8$ beim Erhitzen mit Äthylbromid auf 100° Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe lieferte. Doch wurden aus 7,3 g der Verbindung nur 0,34 g HBr und 85 ccm Gas erhalten. Bei Anwendung von n-Propylbromid statt der Äthylverbindung erhielt GUSTAVSON neben HBr und Grenzkohlenwasserstoffen auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aluminiumbromid und Äthylbromid, im zugeschmolzenen Rohre auf 60—70° erhitzt, lieferten ihm neben Bromwasserstoff Grenzkohlenwasserstoffe, während dem Vf. sowohl das Chlorid wie das Jodid des Propyls mit Aluminiumbromid Propylen, also einen ungesättigten Kohlenwasserstoff ergaben.

Worin der eigentümliche Unterschied in der Wirkung des Aluminiumchlorides auf das Propyljodid gegenüber der zwischen den übrigen Aluminiumhalogenen und den Chloriden oder Jodiden des Propyls begründet ist, und namentlich, warum die Kombination Aluminiumjodid und Propylchlorid ein anderes Resultat ergiebt, als Aluminiumchlorid und Propyljodid, während doch jene sich zu diesen umsetzen sollten, ist wohl nur so zu erklären, dafs die spaltende Wirkung der Aluminiumverbindung leichter und daher schneller erfolgt, als der Austausch von Chlor und Jod zwischen den beiden Verbindungen, das Propylchlorid daher früher in Propylen und Chlorwasserstoff gespalten wird, ehe es sich mit dem Aluminiumjodid zu Propyljodid umzusetzen vermag. Die Reaktion dürfte überhaupt weit verwickelter sein und von mehr Faktoren abhängen, als sich auf den ersten Blick vermuten läfst. (Inaug.-Dissert. Tübingen; LIEB. Ann. **231.** 285—307.)

Heinrich Spindler, *Über den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen.* Der Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen wurde von R. BRIX (**84.** 865) und B. KÖHNLEIN (**84.** 867) in der Weise systematisch untersucht, dafs sie auf eine kleine Zahl von organischen möglichst viel anorganische Verbindungen einwirken liefsen. Im Anschlusse an diese Arbeiten hat Vf. auf Anregung von L. MEYER versucht, den Einflufs festzustellen, den die Zusammensetzung und die Konstitution der organischen Verbindungen auf ihre Umsetzbarkeit ausübt, und zu erforschen, welche gesetzmäfsige Regeln sich bei dem Umsatze für die organischen Halogenverbindungen ergeben.

Als organische Halogenverbindungen wurde Jodcalcium genommen, welches man mit verschiedenen organischen Chloriden und Bromiden zur Reaktion brachte. In der folgenden Tabelle sind letztere gruppenweise zusammengestellt, und in den letzten Rubriken findet man die Gröfse des Umsatzes, der erzielt worden war, in Prozenten.

Name	Formel	Umsetzung in Prozenten
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	63,383
Chloroform	$CHCl_3$	17,401
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	14,443
Äthylenchlorobromid	$CH_2Cl.CH_2Br$	92,965
Äthylenchlorid	$CH_2Cl.CH_2Cl$	86,254
Äthylidenchlorobromid	$CH_3.CHClBr$	62,221
Äthylidenchlorid	$CH_3.CHCl_2$	40,600
Monochloräthylenchlorid	$CH_2Cl.CHCl_2$	7,290
Symm. Tetrachloräthan	$CHCl_2.CHCl_2$	1,323
Pentachloräthan	$CHCl_2.CCl_3$	1,720
Hexachloräthan	$CCl_3.CCl_3$	0
Allylchlorid	$CH_2.CH.CH_2Cl$	96,294
Isopropylbromid	$CH_3.CHBr.CH_3$	82,966
Propylbromid	$CH_3.CH_2.CH_2Br$	76,648
Trichlorhydrin	$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$	59,150
Chloracetylchlorid	$CH_2Cl.COCl$	100
Chloressigsäureester	$CH_2Cl.COOC_2H_5$	93,048
Dichloressigsäureester	$CHCl_2.COOC_2H_5$	91,923
Acetylchlorid	$CH_3.CO.Cl$	39,258

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, daſs der Umsatz zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen sehr wesentlich von der Zusammensetzung und der Konstitution der organischen Verbindungen abhängt.

Nur die Halogenderivate der Fettreihe sind zu einem leichten Austausche der Halogenatome befähigt. Bei den Benzolderivaten bewahren die Seitenketten wie gewöhnlich den Charakter der Fettverbindungen, was Oppenheim (Ber. Chem. Ges. **3**. 442), Brix und Romburgh am Benzylchlorid nachgewiesen.

Innerhalb der Klasse der Paraffinderivate finden in Beziehung auf den Umsatz nur graduelle Unterschiede statt.

Chlor und Brom lassen sich mit ungefähr gleicher Leichtigkeit durch Jod ersetzen; die Gröſse des Umsatzes bei den Chlorobromiden scheint sogar darauf zu deuten, daſs das dem Jod näher stehende Brom sich leichter substituieren läſst als Chlor.

Bei den Halogensubstitutionsprodukten eines und desselben Kohlenwasserstoffes geschieht der Austausch der Halogenatome um so schneller, je weniger Halogenatome in der Verbindung sind. Bei isomeren Körpern ist der Umsatz um so gröſser, je mehr die Halogenatome in dem Molekül verteilt sind. Die Monohalogenderivate weisen einen gröſseren Umsatz auf in den Isoverbindungen, als in den normalen.

Auffallend ist die Gröſse des Umsatzes bei solchen Verbindungen, welche die Gruppe C=O enthalten. Bei den gechlorten Essigsäureestern beträgt der Umsatz 93 und 91 p. c., bei Chloracetylchlorid 100 und bei Chloral 96 p. c.; bei den beiden letzteren Verbindungen lieſs sich allerdings ein Umsatz nur aus der Analyse der anorganischen Salze entnehmen. Bei Acetylchlorid andererseits, wo das Halogenatom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist wie der Sauerstoff, ist der Umsatz nur 39 p. c.

Die Versuche mit den Chlorobromiden zeigen, daſs, wenn ein Halogenatom durch Jod ersetzt wird, sofort auch das andere der gleichen Substitution unterliegt; es gelingt nicht, Chlorojodide oder Bromojodide aus Chlorobromiden mittels Jodcalcium darzustellen.

Diese Verhältnisse bedürfen aber noch einer weiteren Aufklärung durch das Experiment, namentlich wäre noch zu ermitteln, in welchem Zusammenhange diese Beobachtungen stehen mit den bereits angeführten der Bildung von gemischten organischen Halogenverbindungen bei der Einwirkung von Quecksilberhaloid. Die von Lösner (Jahresb. 1876. 304) beobachtete Bildung von Äthylenchlorobromid aus Äthylenbromid und Antimonpentachlorid ist der Wirkung des freiwerdenden Chlors beizumessen, also kein den Versuchen des Vf's. ganz analoges Beispiel; bei überschüssigem Antimonpentachlorid entsteht Äthylenchlorid.

Auffallend ist, daſs, mit Ausnahme eines Versuches von Borodin (Lieb. Ann. **126**. 239), in welchem aus Jodoform und Sublimat Dichlorjodmethan entsteht, und des ana-

logen von BOUCHARDAT (LIEB. Ann. **22**. 233), in welchem aus Jodoform durch Einwirkung von Brom Dibromjodmethan gebildet wird, die von SIMPSON (Bull. Paris **31**. 411) gemachte Beobachtung der Bildung von Äthylidenchlorojodid aus Äthylidenchlorid und Aluminiumjodid der einzige bis jetzt bekannte Fall ist, wo ein organisches Chlorojodid oder Bromojodid durch Substitution erzeugt wurde. Alle bekannten Verbindungen dieser Art sind erhalten worden durch Addition, sei es von Chlorjod oder Bromjod zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sei es von Halogenwasserstoff zu den Haloidsubstitutionsprodukten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Bildung von Chlorobromiden bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid oder Quecksilberchlorid auf organische Bromide, oder bei der Einwirkung von Brom auf Chlorojodide ist mehrfach beobachtet worden; doch sind auch hier keine Fälle bekannt, in welchen die Bildung der Chlorobromide durch einen eigentlichen doppelten Umsatz geschehe.

Darf man die Ergebnisse der überhaupt geringen Zahl von Beobachtungen verallgemeinern, so erscheint es möglich, schon gebundenes Jod nur teilweise durch Chlor oder Brom zu ersetzen, nicht aber für die beiden letzteren in organischen Verbindungen teilweise Jod einzuführen.

Für die synthetische Chemie liefern diese Versuche folgendes Ergebnis:

Die organischen Jodide der Paraffinklasse lassen sich darstellen aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden oder Chlorobromiden durch Einwirkung eines anorganischen Jodids, sofern die organische Jodverbindung überhaupt existenzfähig ist, und sofern das geeignete anorganische Jodid verwendet wird. Vor allen erweist sich wasserhaltiges Calciumjodid als vortreffliches Umsatzmittel. (Inaugural-Dissertation Tübingen; LIEB. Ann. **231**. 257—85.)

H. G. Söderbaum, *Über Platosooxalsäure.* DÖBEREINER erhielt durch Einwirkung von Oxalsäure auf das Natriumsalz des Platindioxydes ein kupferrotes Salz, welches er als das Oxalat des Platinoxyduls betrachtete. SOUCHAY und LENSSEN geben ihm die Formel $PtNa_2C_4O_8 + 4H_2O$. Dieses Salz hat viel Ähnlichkeit mit den Sulfiten und Nitriten des Platins, weil die Lösung weder die Reaktionen des Platins, noch der Oxalsäure giebt. Man könnte es demnach als das Natriumsalz der Platosooxalsäure betrachten.

Die Salze der Platosooxalsäure sind sehr bemerkenswert, weil sie in verschiedenen isomeren, ja selbst polymeren Formen vorkommen. Um das Natriumsalz darzustellen, erhitzt man Natriumchloroplatinat mit seinem gleichen Gewichte Natriumhydrat und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich Chlornatrium löst, während ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $Na_2O.3PtO_2.6H_2O$ zurückbleibt. Man erhält mehr von diesem durch Zusatz von Salzsäure zu der Chlornatriumlösung, wobei jedoch ein Überschuſs der Säure vermieden werden muſs. Man wäscht mit kaltem Wasser aus, erhitzt mit $1^1/_2$ Tln. krystallisierter Oxalsäure. Es entwickelt sich Kohlensäure, und eine intensiv blaue Lösung entsteht. Nach der Abkühlung scheiden sich braune, dünne, metallisch glänzende Nadeln ab. Dieses Salz wird auf ein Filter gebracht und zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser gewaschen. Zuerst läuft eine gelb gefärbte, dann eine grünlich oder blau gefärbte und zuletzt eine rotbraune Lösung ab. Aus der letzteren scheidet sich beim Abkühlen das in dünnen kupferglänzenden Nadeln krystallisierte Natriumsalz ab. Die erste Lösung giebt nach einiger Zeit zitronengelbe Prismen eines isomeren Salzes. Die intermediären Lösungen scheiden verschiedene Gemenge beider Salze ab. Die beiden Salze geben mit Silbernitrat einen weiſsen Niederschlag von mikroskopischen Krystallen des Silbersalzes der Platosooxalsäure. Versetzt man das Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure, so erhält man eine indigblaue Lösung, welche die Platosooxalsäure, $Pt(O.CO.CO.OH)_2$, enthält.

Die Salze dieser Säure kann man durch Wechselzersetzung der Salze des Natriums oder durch Neutralisation der freien Säure mittels der Basen oder Carbonate erhalten. Mit dem braunen Natriumsalze erhält man Salze von brauner, grüner oder blauer Farbe, mit dem gelben Salze aber die isomeren, gelben oder orangegelben Salze. Die freie Säure giebt im allgemeinen Salze der ersten Kategorie, d. h. braun gefärbte, aber durch wiederholte Krystallisation kann man daraus auch gelbe Salze erhalten. Der Vf. beschreibt eine groſse Menge von Salzen der Platosooxalsäure von verschiedenen Metallen. (Bull. Paris **45**. 188—93.)

Eugen Lellmann und **Carl Klotz**, *Über Dichlortoluole und Dichlorbenzoesäuren.* Die Kenntnis der im Kerne chlorierten Derivate des Toluols ist mit Ausnahme der Monosubstitutionsprodukte eine recht lückenhafte: es ist bis jetzt kein Dichlortoluol in völlig reinem Zustande dargestellt worden. Der Grund dieser Erscheinung ist in dem Umstande zu suchen, daſs die früher nur durch Chlorierung von Toluol erhaltenen Dichlortoluole (deren Zahl nicht einmal sicher steht), wie die Vff. zeigen, in ihren Eigenschaften einander

so ähnlich sind, dafs eine Trennung derselben unausführbar erscheint. Beinahe ebenso verworren sind die Angaben über Dichlorbenzoesäuren.

Zur Aufklärung dieser Unsicherheiten haben die Vff. versucht, die sechs von der Theorie vorausgesehenen Dichlortoluole nach solchen Methoden darzustellen, die jedesmal nur ein Produkt ohne Beimischung von Isomeren entstehen lassen mufsten; bis jetzt gelang dieses bei vier Dichlortoluolen, aus denen sich ohne Schwierigkeiten die entsprechenden Dichlorbenzoesäuren gewinnen liefsen. Es sind die folgenden:

Unsymmetrisches o-Dichlortoluol, $C_6H_3.(CH_3)^1.(Cl)^3(Cl)^4$ und
unsymmetrische o-Dichlorbenzoesäure, $C_6H_3.(CO_2H)^1.(Cl)^3(Cl)^4$;
unsymmetrisches m-Dichlortoluol, $C_6H_3.(CH_3).^1(Cl)^2.(Cl)^4$ und
unsymmetrische m-Dichlorbenzoesäure, $C_6H_3.(COOH)^1.(Cl)^2.(Cl)^4$;
Paradichlortoluol, $C_6H_3.(CH_3)^1.(Cl)^2.(Cl)^5$ und
Paradichlorbenzoesäure, $C_6H_3.(COOH)^1.(Cl)^2.(Cl)^5$;
symmetrisches m-Dichlortoluol, $C_6H_3.(CH_3)^1.(Cl)^3.(Cl)^5$ und
symmetrische m-Dichlorbenzoesäure, $C_6H_3.(COOH)^1.(Cl)^3.(Cl)^5$.

(Lieb. Ann. **231**. 308—26.)

Franz Fiala, *Über einige gemischte Äther des Hydrochinons.* Vor einigen Jahren (**84**. 555) hat der Vf. über einige gemischte Äther des Hydrochinons berichtet; seitdem hat er andere Verbindungen dieser Art dargestellt. Die Körper wurden sämtlich nach dem in der ersten Abhandlung angeführten Verfahren erhalten. Hierbei konnte man die Wahrnehmung machen, dafs mit der Höhe des Kohlenstoffgehaltes der Alkylgruppe auch die Umsetzung schwieriger wird und eine partielle Zersetzung des Rohreinschlusses nur schwer vermieden werden kann. Das Reaktionsprodukt entwickelte in solchen Fällen einen intensiven Senfölgeruch und löste sich in verdünnter Schwefelsäure mit lebhaft roter Farbe auf; die Ausbeute an gemischtem Äther betrug kaum 20 p. c. der theoretischen Menge. Erheblich bessere Resultate wurden erzielt, wenn man die Temperatur nicht über 150° C. steigen liefs und für das Erhitzen aber einen Zeitraum von sieben bis acht Stunden in Anspruch nahm; die Ausbeute betrug dann 40—50 p. c.

Sämtliche der neu dargestellten Körper lösen sich leicht in Benzol, Petroleumäther, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig; sie besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Durch Wasser werden sie aus der alkoholischen, sowie aus der Eisessiglösung gefällt. Mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig, jedoch nur unter teilweiser Zersetzung destillierbar.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Methylisoamylhydrochinon, $C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{OC_5H_{11}}$, wasserhelle Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz; Siedepunkt 234—237° (unkorr.)

Äthylpropylhydrochinon, $C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_3H_7}$, perlmutterglänzende, farblose Krystallblättchen, Schmelzpunkt 36°.

Äthylisobutylhydrochinon, $C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_4H_9}$, farblose Krystallblätter, Schmelzp. 39°.

Äthylisoamylhydrochinon, $C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_5H_{11}}$, ölige, farblose Flüssigkeit, siedet bei 251 bis 252° unter teilweiser Zersetzung, färbt sich beim längeren Aufbewahren rotbraun.

Propylisobutylhydrochinon, $C_6H_4\langle{}^{OC_3H_5}_{OC_4H_7}$, farblose, ölartige Substanz, Siedepunkt 244 bis 245° (unkorr.), bräunt sich beim längeren Aufbewahren. (Monatshefte **6**. 909—11.)

Franz Fiala, *Über einige Derivate des Methyläthylhydrochinons.* Tetrachlormethyläthylhydrochinon, $C_6Cl_4\langle{}^{OCH_3}_{OC_2H_5}$, bildet sich durch Einleiten von Chlor in eine nicht allzu konzentrierte Lösung von Methyläthylhydrochinon in Eisessig unter guter Kühlung. Farblose, seideglänzende Nadeln, die beim Reiben stark elektrisch werden. Schmelzp. 101°, bei starkem Erhitzen sublimierend in langen haarförmigen Krystallen; leicht löslich in Benzol, Petroleumäther und Äther, schwerer löslich in Alkohol und Eisessig; aus letzteren Lösungen wird es durch Wasser in Krystallflocken gefällt.

Dibrommethyläthylhydrochinon, $C_6H_2Br_2\langle{}^{OCH_3}_{OC_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Methyläthylhydrochinon, beide in Eisessiglösung. Farblose, fettglänzende Krystallschuppen, leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; Schmelzp. 88°.

Dinitromethyläthylhydrochinon, $C_6H_2(NO_2)_2\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, wird erhalten, wenn man den Äther in Eisessig löst, unter Kühlung das gleiche Volum Salpetersäure von gewöhnlicher Konzentration einträgt und das Gemisch einige Zeit in der Kühlflüssigkeit stehen läfst. Schwefelgelbe Krystallnadeln, sehr elektrisch, färbt sich, sowie auch die alkoholische und wässerige Lösung an der Luft rot; sublimierbar; Schmelzp. 144° C.; leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer löslich in Äther, Benzol und Petroleumäther, etwas löslich in siedendem Wasser. (Monatsh. **6**. 912—14.)

Wilhelm Löw, *Über Terephtalaldehyd.* Der Terephtalaldehyd wurde nach dem von Grimaux angegebenen Verfahren aus dem durch Bromieren von Paraxylol erhaltenen Xylylenbromid dargestellt. Das Studium dieses Doppelaldehyds führte zur Auffindung folgender neuer Substanzen:

Nitroterephtalaldehyd,	$C_6H_3\begin{matrix}(COH)_2\\NO_2\end{matrix}$
Terephtalaldehydsäure und Äthyläther,	$C_6H_4\begin{matrix}COH & 1\\CO_2H & 4\end{matrix}$
Nitroterephtalaldehydsäure und Äther,	$C_6H_3\begin{matrix}COH & 1\\NO_2 & 2\\CO_2H & 4\end{matrix}$
p-Aldehydzimmtsäure und Äther,	$C_6H_4\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\COH & 4\end{matrix}$
Aldehydzimmtsäuredibromid,	$C_6H_4\begin{matrix}CHBrCHBrCO_2H & 1\\COH & 4\end{matrix}$
Nitroaldehydzimmtsäure und Äther,	$C_6H_3\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\NO_2 & 2\\COH & 4\end{matrix}$
p-Zimmtcarbonsäure und Äther,	$C_6H_4\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\CO_2H & 4\end{matrix}$
Zimmtcarbonsäuredibromid,	$C_6H_4\begin{matrix}CHBrCHBrCO_2H & 1\\CO_2H & 4\end{matrix}$
Nitrozimmtcarbonsäure,	$C_6H_3\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\NO_2 & 2\\CO_2H & 4\end{matrix}$
Nitrozimmtcarbonsäuredibromid,	$C_6H_3\begin{matrix}CHBrCHBrCO_2H & 1\\NO_2 & 2\\CO_2H & 4\end{matrix}$
Nitrophenylpropiolcarbonsäure,	$C_6H_3\begin{matrix}CCCO_2H & 1\\NO_2 & 2\\CO_2H & 4\end{matrix}$
p-Phenylendiakrylsäure und Äther,	$C_6H_4\begin{matrix}CHCHCO_2H & 1\\CHCHCO_2H & 4\end{matrix}$
Phenylendiakrylsäuretetrabromid,	$C_6H_4\begin{matrix}CHBrCHBrCO_2H & 1\\CHBrCHBrCO_2H & 4\end{matrix}$
p-Phenylendiakrylmethylketon,	$C_6H_4\begin{matrix}CHCHCOCH_3 & 1\\CHCHCOCH_3 & 4\end{matrix}$
p-Phenylendimilchsäuremethylketon,	$C_6H_4\begin{matrix}CH(OH)CH_2COCH_3 & 1\\CH(OH)CH_2COCH_3 & 4\end{matrix}$
Leukomalachitgrünaldehyd,	$C_{24}H_{26}N_2O$
Leukomalachitgrüncarbonsäure,	$C_{24}H_{26}N_2O_2$.

Nach den in der Abhandlung näher beschriebenen Beobachtungen läfst sich das Verhalten des Terephtalaldehyds dahin charakterisieren, dafs im allgemeinen sich dieser Körper wie ein doppelter Benzaldehyd verhält, dafs hingegen in gewissen Fällen, wenn bei Substitution der einen Aldehydgruppe der neue Molekularbau eine besondere Festigkeit erhält, die Eigenschaften der zweiten Aldehydgruppe nicht in ihrem vollen Umfange

zur Geltung gelangen können. Beispiele der Art bieten die Terephtalaldehydsäure, Aldehydzimmtsäure, Aldehydmalachitgrün.

Ein derartiger Einfluſs eines Atomkomplexes auf einen anderen ist schon wiederholtermaſsen beobachtet worden, und Vf. erinnert hier nur an das Verhalten der Aldehyde und der nitrierten Aldehyde gegen Aceton: während ein Aldehyd, mit Aceton kondensiert, sofort unter Wasserabspaltung die Benzylidenverbindung giebt, bleibt die Kondensation beim nitrierten Aldehyd im ersten Stadium, dem der Aldolverbindung stehen, indem letztere durch die Gegenwart der Nitrogruppe existenzfähig wird und selbst einen hohen Grad von Beständigkeit aufweist.

Dem entspricht nun der interessante Umstand, daſs der Bestand der Aldolverbindung auch durch eine analoge, in der Parastellung befindliche Gruppe gesichert wird, welcher mithin eine ähnliche Wirkung zukommt, wie der im Molekül befindlichen Nitrogruppe.

Dieser befestigende Einfluſs, den zwei in der Parastellung im Benzolkerne befindliche Gruppen aufeinander ausüben, tritt nun nicht nur unter den angeführten Umständen und im Aldehydkomplex zum Vorschein, sondern macht sich allenthalben bemerkbar in einer Abschwächung der für die einzelnen Atomgruppen charakteristischen Reaktionen, wie z. B. der Eigenschaften der ungesättigten Gruppen in der Zimmtcarbonsäure, Nitrozimmtcarbonsäure, Nitro- und Dinitrozimmtsäure (Drewsen, Lieb. Ann. **212**. 150; Friedländer und Mähly, Lieb. Ann. **229**. 214); Verdeckung der Eigenschaften der Alkoholgruppe der p-Oxymethylbenzoesäure etc.

Hierbei ist aber ganz bemerkenswert, daſs diese Abnormitäten wesentlich durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe bedingt werden, die somit durch ihren Einfluſs auf die p-Stellung dem Molekül ein ganz besonderes Gepräge zu geben im stande ist.

Weiterhin machten sich einige interessante Beziehungen bezüglich der Schmelzpunkte der betrachteten Verbindungen bemerkbar.

Es ist eine bekannte Thatsache, daſs durch den Eintritt einer Nitrogruppe in ein Benzolderivat mit einer Seitenkette der Schmelzpunkt der Verbindung im allgemeinen erhöht wird, am meisten dann, wenn die genannte Gruppe in die p-Stellung tritt. Dieser, allerdings nicht ausnahmslos geltenden Regel ist nun folgende Beobachtung gegenüber zu stellen:

Tritt eine Nitrogruppe in ein in den p-Stellungen substituiertes Molekül, wobei die substituierenden Gruppen Sauerstoff enthalten müssen, so wird der Schmelzpunkt der Verbindung erniedrigt; z. B. Nitroterephtalsäure, Nitroterephtalaldehydsäure, Nitroaldehydzimmtsäure, Nitrozimmtcarbonsäure, Nitroterephtalaldehyd; ebenso wird der Schmelzpunkt der p-Nitrobenzoesäure durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe erniedrigt etc.

Die Ursache dieser Erscheinungen scheint darin zu liegen, daſs die nach den jetzigen Anschauungen symmetrische Ausbildung des Moleküls der p-substituierten Verbindungen durch den Eintritt einer Nitrogruppe eine unsymmetrische wird. (Lieb. Ann. **231**. 361—384.)

P. T. Cleve, *Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrazobenzol.* Erhitzt man Hydrazobenzol mit Benzaldehyd am Rückfluſskühler, so bildet sich Azobenzol. Das Hydrazobenzol scheint demnach wie eine reduzierende Substanz zu wirken. Setzt man Zinkchlorid zu dem Gemenge, so tritt beim Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein. Das Hauptprodukt krystallisiert aus Benzol oder aus Chloroform in gelben glänzenden, wenig löslichen Schuppen vom Schmelzpunkte 232°; durch Salzsäure wird es in Benzaldehyd und Benzidin gespalten. Andererseits erhält man dasselbe Produkt aus Benzaldehyd und Benzidin. Es ist also das von Schiff bereits beschriebene Benzylidenbenzin, $C_{12}H_8(NC_7H_6)_2$. (Bull. Paris **45**. 188.)

Hugounenq, *Reinigung des Anilins.* Sowohl ein ursprünglich reines, durch Berührung mit Luft gebräuntes Anilin, als auch die tief dunkle gewöhnliche Handelssorte lassen sich leicht durch kurz dauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff reinigen, wobei schon nach wenigen Minuten vollkommene Durchsichtigkeit der hell bernsteingelb gewordenen Flüssigkeit eintritt. Wahrscheinlich geht dabei eine Reduktion der durch Oxydation aus dem Anilin entstandenen harzigen Produkte vor sich, während das Anilin selbst nur sehr schwer durch Schwefelwasserstoff angegriffen wird, welcher davon auch nur in sehr geringem Verhältnisse gelöst wird. Der Versuch, auch das dunkle Toluidin nach dieser Methode aufzuhellen, miſslang. (Un. Pharm.; Journ. Pharm. Chim. [5.] **12**. 393—94.)

J. E. Alen, *Über α-Oxazonaphtalin-α-Sulfonsäure.* Man erhitzt ungefähr eine halbe Stunde lang 37 g α-Nitronaphtalinsulfonsäure (erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mononitronaphtalin) mit einer Lösung von 50 g Kali in Alkohol von 95 p. c. Das braune Produkt löst man in siedendem Wasser und erhält so das Kaliumsalz der Oxazonaphtalinsulfonsäure.

Die freie Säure, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Bariumsalz erhält, bildet sehr lösliche kleine Nadeln. Die Lösung ist bräunlichrot. Die Säure löst sich unter Violettfärbung in Schwefelsäure. Das Kaliumsalz, $(C_{10}H_6SO_3N)_2O.K_2 + H_2O$, krystallisiert in ziemlich leicht löslichen Tafeln, bei 100° hält es noch $^1/_2 H_2O$ zurück. Das Bariumsalz, $(C_{10}H_6SO_3N)_2OBa + H_2O$, bildet ein krystallinisches Pulver. Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6SO_3N)_2OCa + 2H_2O$, ist schwer löslich und krystallisiert in kleinen Schuppen. Das Bleisalz endlich, $(C_{10}H_6SO_3N)_2OPb + 2H_2O$, krystallisiert in schwer löslichen mikroskopischen Tafeln. (Bull. Paris **45**. 184—85.)

V. Griessmayer, *Zur Kenntnis des Hopfens.* Das im Hopfen vorkommende und von dem Vf. früher (**74**. 328) *Lupulin* genannte Alkaloid ist wahrscheinlich *Cholin* gewesen; doch ist der Vf. der Überzeugung, daſs dieses Cholin ein Zersetzungsprodukt von *Lecithin* ist, und daſs nur dieses im Hopfen vorkommt. (Allgem. Ztschr. für Bierbrauerei; Pol. Journ. **259**. 292.)

F. Szymanski, *Zur Kenntnis des Malzpeptons.* Vor einigen Jahren hat V. Griessmayer einen Aufsatz: „Über die Peptone der Würzen“ veröffentlicht (**77**. 375), worin er unter anderem angiebt, daſs die Proteïne der Würze aus zwei Individuen bestehen: 1. aus Malzpepton, das sich von gewöhnlichem Pepton durch die Fällbarkeit mit Natriumsulfat und Essigsäure, durch optische Inaktivität und durch Indifferenz gegen die Biuretreaktion unterscheidet, und 2. aus Malzparapepton, das sich vom gewöhnlichen Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inaktivität unterscheidet.“ Griessmayer schlieſst seine Mitteilung damit, er sei der Meinung, „daſs die Proteïne der Würze und des Bieres aus speziellen Peptonen und Parapeptonen bestehen“, daſs die Biuretreaktion auf diese keine Anwendung findet, und „daſs die Reaktion selbst von zweifelhafter Qualität ist“. Indem Vf. in betreff der Einzelheiten der Methode, deren sich Griessmayer zur Darstellung seiner Peptone bediente, auf die zitierte Originalarbeit verweist, erwähnt er, daſs dieselbe in einer fraktionierten Fällung von Würzen mit absolutem Alkohol, wiederholtem Auflösen der Fraktionen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol bestand.

Als er gelegentlich anderer Versuche mit Malz sein Augenmerk auch auf den in der Überschrift genannten Körper gerichtet hatte, ist er zu Resultaten gekommen, welche von den Angaben Griessmayer's wesentlich abweichen. Der von dem Vf. aus Gerste, Malz und Würze erhaltene Körper unterscheidet sich in allen Punkten von dem von Griessmayer unter gleichem Namen beschriebenen, stimmt aber in den charakteristischen Merkmalen mit dem *Fibrinpepton* vollkommen überein. Um ihn aus den bezeichneten Materialien zu isolieren, hatte Vf. nach anderen vergeblichen Versuchen den folgenden Weg eingeschlagen: Die festen Substanzen, wie Gerste und Malz, wurden mit Wasser in der Kälte extrahiert, die durch Erhitzen auf einem Dampfbade von dem gröſsten Teile des koagulierbaren Eiweiſskörpers befreiten Extrakte, nach der Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge, eingeengt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion und mit soviel Kochsalz in Substanz versetzt, bis nach wiederholtem kräftigen Schütteln ein Teil des Salzes ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Niederschlag mit heiſsem, schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mit Barytwasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zerlegt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von den auskrystallisierten Salzen abgegossen und von dem Barytüberschusse durch verdünnte Schwefelsäure befreit. Als sie dann mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag gab, der auch organische Bestandteile enthielt und beim Eindampfen und Einäschern einen beträchtlichen Gehalt an Salzen zeigte, wurde sie mit Bleioxydhydrat in der Kälte behandelt und nach der Entfernung des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Krystallen Salicylsäure dialysiert. Sobald der Aschegehalt der Flüssigkeit sich nicht mehr erheblich verminderte, wurde die Dialyse, zumal da mit den Salzen auch das Pepton in merklicher Quantität durch die Pergamentmembran hindurchging, unterbrochen, der Inhalt der Schläuche filtriert, bis zur Sirupskonsistenz eingedampft und in 96 prozentigen Alkohol gegossen. Der Niederschlag, der sich dabei gebildet hatte, glich in jeder Beziehung demjenigen, den man durch Fällung einer mäſsig konzentrierten Fibrinpeptonlösung mit Alkohol bekommt. Er war zähe, am Glasstabe hangend, in kaltem Wasser erst allmählich, in warmem leicht löslich. Nachdem er in einem Porzellanmörser mit absolutem Alkohol fein verrieben, wurde er in einem Stöpselcylinder mit dem mehrfachen Volum absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln einige Tage in Berührung gelassen, hierauf mit wasserfreiem Äther in gleicher Weise behandelt und, nach Abgieſsen dieses letzteren, durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene pulverförmige Präparat sah schwach gelb aus, war in Wasser fast in jedem Verhältnisse leicht, in verdünntem Weingeiste schwieriger löslich, unlöslich in 95 prozentigem Alkohol. Es war frei von Eiweiſskörpern und

von Hemialbumose, denn seine wässerige Lösung gab: 1. bei starkem Ansäuern mit Essigsäure und allmählichem Zusatze einer schwachen Ferrocyankaliumlösung weder sofort noch nach einiger Zeit einen Niederschlag oder eine Trübung; 2. mit Bleiessig keine Fällung; 3. mit essigsaurem Eisenoxyd keine Reaktion; 4. mit Chlornatrium, oder Chlornatrium und Essigsäure, in der Kälte oder beim Erwärmen keine Ausscheidung; 5. mit verdünnter Salpetersäure keine Fällung; 6. mit Natriumsulfat und Essigsäure, entgegen den Angaben Griessmayer's, keine Reaktion, welche das Fibrinpepton ebenfalls nicht gegeben hat.

Mit Kali- oder Natronlauge und Kupfersulfatlösung dagegen, oder mit Kupferoxydhydrat und einer Alkalilauge, gab die Lösung die charakteristische Biuretreaktion, welche, wie dies E. Schulze für das aus Conglutin dargestellte Pepton gefunden, bei einer Verdünnung von 1 : 5000 noch zu erhalten war.

Nicht ohne Interesse, auch vom praktisch chemischen Gesichtspunkte aus, schien die Prüfung des Malzpeptons auf sein Verhalten zum Kupferoxydhydrat zu sein, da A. Stutzer, der die Abscheidung und quantitative Bestimmung von Eiweifskörpern in neutralen wässerigen Pflanzenextrakten und Nahrungsmitteln mittels dieses Reagens empfohlen hat, die Frage nach der analogen Fällbarkeit des Peptons unentschieden liefs. Wurden wässerige Extrakte aus Gerste oder Malz durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Dampfbade von dem gerinnbaren Eiweifs befreit, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und hierauf mit Kupferoxydhydrat ausgefällt, so war es nicht möglich, in dem durch das Kupferoxydhydrat erzeugten Niederschlage Pepton nachzuweisen. Dieses war denn auch in der That in der von dem Niederschlage restierenden Flüssigkeit leicht zu finden, wenn man dieselbe, nach der Entfernung des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff, mit Schwefel- und Phosphorwolframsäure ausfällte und den Niederschlag in der oben angegebenen Weise weiter behandelte. Dafs das Pepton aus seiner wässerigen Lösung durch Kupferoxydhydrat nicht nur nicht niedergeschlagen wird, sondern im Gegenteile, selbst bei einer beträchtlichen Verdünnung, das Hydrat zu lösen vermag, haben direkte Versuche gezeigt.

Vier verschiedene Gewichtsmengen bei 110° C. getrockneten Fibrinpeptons, und zwar 1,1770 g, 0,3420, 0,0740, 0,0408 wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen auf 50 ccm gebracht und filtriert. Hat man diese Lösungen, wovon die erste 2,3540, die zweite 0,6840, die dritte 0,1480, die vierte 0,0816 p. c. Pepton enthielt, mit je 1 ccm dünnflüssigen Kupferoxydhydratbreies (= 0,0180 g Cu) in der Kälte versetzt, so konnte man nach ungefähr einer Viertelstunde beobachten, dafs in der Probe I, wo der Peptongehalt am stärksten war, sich nur ein ganz geringer Niederschlag abgeschieden, und die Flüssigkeit von dem aufgelösten Kupfer grün gefärbt erschien; dafs in der Probe II der Niederschlag bedeutend und die Flüssigkeit hellblau gefärbt war, während die beiden letzten Proben nur eine ganz schwache blauviolette Färbung annahmen. In der Probe IV war die Färbung so unbedeutend, dafs man sie nur bei einer verhältnismäfsig hohen Flüssigkeitsschicht hat wahrnehmen können. Die ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge wurden samt den Filtern, die man vorher, um sie besser zerreiben zu können, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und im Luftbade erwärmt hat, unter Zusatz von Rohrzucker mit Natronkalk verbrannt. Nach der Verbrennung hat man die in die Vorlagen gegebenen je 25 ccm $^1/_4$ normaler Schwefelsäure unangegriffen gefunden, was nicht möglich gewesen wäre, wenn das Kupferoxydhydrat in den Peptonlösungen eine Fällung erzeugt hätte. Nicht anders verhielt sich das Malzpepton, wenn man eine 0,0384 und eine 0,4505 prozentige neutrale wässerige Lösung desselben mit je 1 ccm obigen Kupferoxydhydratbreies behandelte und die Niederschläge verbrannte. Da das Kupferoxydhydrat sich schwer auswaschen läfst, so empfiehlt es sich, das Auswaschen, soweit es möglich, im Becherglase selbst unter jedesmaligem Umrühren des Niederschlages vorzunehmen.

Nach diesen Ergebnissen erschien es überflüssig, den Stickstoffgehalt der Filtrate, die von den Kupferoxydhydratniederschlägen geblieben, und in denen sich auf Zusatz einer Alkalilauge das Pepton nachweisen liefs, noch besonders zu bestimmen. Sowohl die verdünnten, wie die konzentrierten Lösungen von Kupferoxydhydrat in Pepton reagierten neutral.

Die Elementaranalyse ergab für die Zusammensetzung des Malz-, resp. Würzepeptons 53,62 C, 7,15 H und 17,88 N; die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D = -53,31°$. Aus dem hier Mitgeteilten ergiebt sich:

1. dafs in neutraler, wässeriger Lösung weder das Fibrinpepton noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird;
2. dafs sie im Gegenteile das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen, und
3. dafs sie mittels dieses Reagens von den Eiweifskörpern getrennt werden können;
4. dafs das Malz-, resp. Würzepepton in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton übereinstimmt, dafs es namentlich die Biuretreaktion mit diesem letzteren

teilt, ebenso wie dieses optisch aktiv ist und durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen wird, und

5. daſs demnach die gegenteiligen Angaben GRIESSMAYER'S ihre Bedeutung verlieren müssen.

(Landw. Vers.-Stat. **32.** 389—94.)

Georg Baumert, *Über den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen.* Ein Wort zur Klärung gelegentlich der Entbitterungsfrage. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 49—59.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Klein, *Bakteriologische Untersuchungsmethoden vom Standpunkte des Biologisten.* (Chem. N. **53.** 82—83.)

O. Kellner, *Untersuchungen über die Wirkung des Eisenoxyduls auf die Vegetation.* Die Versuche des Vf's., sowie andere von ihm zitierte lassen, mit Ausnahme einer Beobachtung NESSLER'S an Topfpflanzen, erkennen, daſs der weit verbreiteten Ansicht entgegen die Eisenoxydulverbindungen innerhalb normaler Grenzen den Pflanzen nicht schädlich werden. Aber auch jene scheinbare Ausnahme läſst sich leicht erklären. In einem kalkarmen Sandboden, der vor Regen geschützt und mit löslichen Salzen gemischt ist, muſs die Konzentration sehr bald so stark werden, daſs die Diffusion der Bodenflüssigkeit in die Wurzelzellen vermindert wird, und die Pflanzen verwelken, gleichgültig, ob diese Salze wesentliche Nährstoffe enthalten oder nicht.

Die Ansicht, nach welcher die Kulturpflanzen in einem an leicht löslichen Eisenoxydulverbindungen reichen Boden benachteiligt werden, bleibt nichtsdestoweniger zu Rechte bestehen. Obwohl selbst nicht direkt schädlich, verdanken jene Verbindungen ihre Entstehung einem Mangel an Sauerstoff in humushaltigem Boden und sind somit die ständigen Begleiter von saurem Humus. Der letztere vielleicht, mit gröſserer Wahrscheinlichkeit aber der Sauerstoffmangel sind es, welche eine gute Entwicklung der Kulturpflanzen benachteiligen. Das Vorkommen leicht löslicher Eisenoxydulverbindungen ist somit als ein Symptom der ungenügenden Durchlüftung des Ackerbodens aufzufassen; ihr Nachweis durch die Analyse bleibt nach wie vor wertvoll, jedoch sind dieselben nicht mehr als direkt schädlich aufzufassen. (Landw. Vers.-Stat. **32.** 364—70.)

R. Hornberger, *Über den Düngewert des Adlerfarns.* Der oft zur Stallstreu verwendete Adlerfarn enthielt nach dem Vf. an Düngstoffen 0,13 p. c. Kali, 0,12 p. c. Phosphorsäure und 0,7 p. c. Stickstoff. Rechnet man 1 kg Stickstoff zu 1 Mark, 1 kg Phosphorsäure zu 40 und 1 kg Kali zu 20 Pfennige, so ergeben sich für 100 kg Adlerfarnstreu kaum 80 Pfennige an Düngerwert. (Landw. Vers.-Stat. **32.** 371—81.)

C. Holzmann, *Über das Wesen der Blutgerinnung.* Zu den Versuchen wurden Fibrinogenlösungen verwandt, welche nach der von HAMMARSTEN vorgeschlagenen Methode aus Pferdeblut, resp. dessen Plasma dargestellt und wiederholt durch Lösen in verdünnter Kochsalzlösung und Fällen mit festem Kochsalze gereinigt worden waren. Diese Fibrinogenlösungen geronnen weder spontan bei Zimmertemperatur, noch durch Zusatz von destilliertem Wasser. Die Darstellung des Fibrinogens gelang meist sehr leicht und bot nur Schwierigkeiten bei Verwendung des Blutes kranker Tiere (z. B. mit Fisteln) oder sehr junger Tiere.

Auf Zusatz geringer Mengen von Fibrinferment erfolgte in den genannten Lösungen bald typische Gerinnung. Es gelang, aus verschiedenen, Eiweiſs enthaltenden Flüssigkeiten Fibrinferment darzustellen oder darin durch die Einleitung des Gerinnungsprozesses nachzuweisen. Faulendes, gekochtes Hühnereiweiſs scheidet beim Faulen leicht eine Zersetzungsflüssigkeit aus, welche sehr fermentreich ist und schnell die Gerinnung der Fibrinogenlösungen bewirkt. Ebenso kann Ferment daraus gewonnen werden durch Alkoholfällung, Extraktion des Niederschlages mit Glycerin und abermalige Fällung des Filtrates mit Alkohol. Allerdings war die Wirkung obiger Zersetzungsflüssigkeit direkt eine intensivere auf die Gerinnung, als das Glycerinextrakt; ferner zeigte sie sich auch nicht stets gleich fermentreich, fünf bis neun Tage alt (Faulung bei 17—19°), ergab sie nur „wolkige“ Gerinnung, elf Tage alt, lieſs sie Fibrinogenlösungen in neun Stunden typisch gerinnen, dreizehn bis neunzehn Tage alt erfolgte die Gerinnung erst viel später (circa 23 Stunden).

Vf. neigt sich der älteren Ansicht (VIRCHOW, DOGIEL) hin, daſs die Fibrinbildung als ein Oxydationsprozeſs eines Eiweiſskörpers (Fibrinogen) aufzufassen sei. Es gelang ihm, in seinen Lösungen durch kräftiges Einleiten von Sauerstoff Gerinnung hervorzu-

bringen. Ozon wirkt nach seiner Ansicht zu heftig und erzeugt daher nur einen flockigen Niederschlag.

Ferner wurden verschiedene Stoffe auf ihre eventuell gerinnungshemmende Wirkung geprüft. In den Fibrinogenlösungen vermochten Lösungen von Sublimat (1 : 4000), 90-prozentigem Alkohol (1 : 10), Kreosot (1 : 50), Salicylsäure (1 : 500), Carbolsäure (1 : 200), Jod (1 : 5000), Chininchlorhydrat (1 : 200), Thymol (1 : 2000) die Gerinnung nicht zu verhindern; dagegen bildeten stärkerer Alkalizusatz und Nikotinlösung ein absolutes Hindernis.

Bei Versuchen mit frisch aus den Venen und Arterien des Hundes gewonnenen Blutes wurde die Zeit des (spontanen) Eintrittes gemessen und drei Gerinnungsphasen unterschieden: 1. die Bildung eines Häutchens, 2. die Bildung einer zusammenhängenden Gallerte und 3. das Auftreten von Serum. Venöses Blut gerinnt infolge des Kohlensäuregehaltes langsamer als arterielles. (Frühere Untersucher, wie z. B. Morochowitz, die das Gegenteil fanden, sind durch den langsamen Ausfluſs des venösen Blutes getäuscht worden. Auch Erstickungsblut zeigte eine verzögerte Gerinnung. Ebenfalls die Dauer des Eintrittes der einzelnen Gerinnungsphasen wurde durch Curare, Chloralhydrat, Chloroform, Chininum muriaticum und reines Natriumcarbonat verlängert. (Arch. f. Physiol. und Anat. 1885. 210; Fortschr. d. Med. **4**. 87—88.)

M. Reichmann, *Experimentelle Untersuchungen über die Milchverdauung im menschlichen Magen zu klinischen Zwecken vorgenommen.* Leube (D. Arch. f. klin. Med. 1878) hat die Zeit bestimmt, während welcher bei Gesunden und Kranken gemischte Nahrung im Magen bleibt. Ebenso hat er die Magenverdauung des Rohrzuckers einer spezielleren Untersuchung unterworfen (Virchow's Arch. **88**). Mittels der Sonde und Magenpumpe hat Fleischer (Berl. klin. Wochenschr. 1882. No. 8) den Einfluſs verschiedener Agenzien auf die Verdauung gemischter Nahrung untersucht. In der neuesten Zeit bedienten sich Gluzinsky und Saworsky dieser Methode zur Untersuchung der Magenverdauung des Eiweiſses im physiologischen und pathologischen Zustande (Protokolle des vierten Kongresses polnischer Ärzte und Naturforscher, Posen 1884). Diesen Arbeiten schlieſst sich die vorliegende an, welche in der Absicht unternommen wurde, praktisch wichtige Gesichtspunkte für die Diätetik der Magenkranken zu gewinnen.

Die Hauptresultate wurden an ein und derselben Versuchsperson erhalten, nachher jedoch, zum Teil wenigstens, an anderen Personen kontrolliert. Die Milch stammte jeweilen von der Frühmelke der nämlichen Kuh und besaſs eine Temperatur von 16—22,5°. Die Methode bestand darin, daſs die Versuchsperson ein bestimmtes Quantum der Milch zu sich nahm, und daſs dann nach einer bestimmten Zeit der Mageninhalt auf Aciditätsgrad, Gehalt an freier Salzsäure (mit Tropäolin und Methylviolett), Milchsäure (Uffelmann'sche Reaktion), Pepton und Parapepton untersucht wurde.

Es ergab sich Folgendes:

A. *Rohe Milch.* 1. 300 ccm rohe Milch verlassen den gesunden Magen erst vier Stunden nach dem Genuſs. — 2. Der eigentliche Verdauungsakt dieser 300 ccm ist jedoch schon nach drei Stunden beendigt. — 3. Die Gerinnung der rohen Milch erfolgt schon fünf Minuten nach Genuſs derselben. — 4. Diese Gerinnung ist nicht verursacht durch die Zunahme der Säurequantität, sondern durch den Einfluſs eines anderen Agens, wahrscheinlich Hammarsten's Labferment. — 5. Das Maximum des Säuregrades hat der Mageninhalt nach $^5/_4$ Stunden. — 6. Die Acidität des Mageninhaltes hängt anfänglich fast nur von der Milchsäure ab, im weiteren Verlaufe der Verdauung gemeinsam von Milchsäure und Salzsäure. — 7. In beträchtlicher Quantität beginnt die Salzsäure sich erst nach Verlauf von 45 Minuten nach dem Genuſs von 300 ccm Milch im Mageninhalt zu zeigen. — 8. Die Acidität des Mageninhaltes nimmt graduell zu während der ersten $^5/_4$ Stunden, nachher nimmt sie graduell ab bis zu dem Augenblicke, wo die Milch den Magen vollständig verlassen hat. — 9. Die Zunahme des Aciditätsgrades hängt anfangs fast ausschlieſslich von der Milchsäure ab, im weiteren Verlaufe der Verdauung hat auch Anwesenheit einer stets zunehmenden Quantität Salzsäure Einfluſs auf diese Zunahme. — 10. Die Abnahme des Aciditätsgrades hängt von der Abnahme der einen oder der anderen Säure ab. — 11. Die gröſste Quantität Pepton läſst sich im Mageninhalte nachweisen in dem Zeitraume von 30 Minuten bis zu zwei Stunden nach dem Genuſs von Milch. Vor 30 Minuten und nach zwei Stunden ist nur sehr wenig Pepton zu finden.

B. *Gekochte Milch.* 1. Nach dem Genuſs von 300 ccm gekochter Milch verschwindet der saure Inhalt aus dem Magen nach Ablauf von drei Stunden. — 2. Der eigentliche Verdauungsakt dieser 300 ccm Milch geht in dem Zeitraume von zwei Stunden 30 Minuten zu Ende. — 3. Verhältnisse der Säuerung wie bei ungekochter Milch. — 4. Die Peptonisierung kommt früher in Gang. — 5. Caseïnklümpchen sind zarter als bei der Verdauung der rohen Milch. — 6. Die eigentliche Verdauung und das Verschwinden von

saurem Inhalt aus dem Magen findet schneller bei der Magenverdauung der gekochten Milch, als der rohen statt. — 7. Nach Genuſs von 100 ccm gekochter Milch verschwindet der saure Inhalt nach zwei Stunden 30 Minuten. — 8. Nach Genuſs von 25 ccm gekochter Milch verschwindet der saure Inhalt aus dem Magen nach Ablauf von zwei Stunden. — 9. Die eigentliche Verdauungsdauer dieser 25 ccm gekochter Milch beträgt 45 Minuten. — 10. Nach Genuſs geringerer Quantitäten Milch kann man die Salzsäure im Mageninhalte mittels der gewöhnlichen Reaktionen viel früher nachweisen, als nach Genuſs gröſserer Quantitäten.

C. *Alkalisierte Milch.* 1. Mittels der Alkalisation kann man die in den Magen eingeführte Milch vor dem peptonisierenden Einfluſs des Magensaftes bewahren. — 2. Um dies zu erreichen, muſs man vor dem Genuſs von 100 ccm gekochter Milch derselben 1,0 Natriumdicarbonat zusetzen und darauf nach dem Genuſs der Milch dieses Salz in der Quantität von 1,0 jede Viertelstunde eingeben. Dies geschieht durch 7/4 Stunden, so daſs im ganzen 8,0 Natriumdicarbonat einverleibt werden. — 3. Nach Verlauf von zwei Stunden verlassen die auf solche Weise alkalisierten 100 ccm Milch vollständig den Magen. — 4. Trotz der Alkalisation gerinnt die Milch unter dem Einfluſs von Magensaft (Labferment). (Ztschr. klin. Med. 1885. **9.** Heft 6; Fortschr. d. Med. **4.** 89—90.)

J. **Seegen,** *Zur Umwandlung des Peptons durch die Leber.* In einer früheren Arbeit hatte Vf. (**81.** 565) den Satz aufgestellt, daſs die Leber die Fähigkeit besitze, Pepton zu spalten und als Spaltungsprodukt Zucker zu bilden. Infolge eines Einwandes von Hofmeister, daſs der Beweis nicht erbracht worden wäre, daſs das bei den Versuchen gefundene Plus an Zucker vom Pepton herstamme, teilt Vf. jetzt einige Versuche mit, durch die er den Nachweis führen will, daſs nicht nur unter der Einwirkung des Peptons der Zuckergehalt der Leber, resp. des mit den Leberzellen in Wechselwirkung tretenden Blutes erhöht, sondern auch dem anderen Postulate genügt wird, daſs nämlich eine gröſsere Menge stickstoffhaltiger Spaltungsprodukte vorhanden wären. Geht bei der Einwirkung von Pepton mit der vermehrten Zuckerbildung ein gröſserer Gehalt von stickstoffhaltigen (krystallinischen) Stoffen parallel, so wäre die Annahme, daſs das Pepton das Material für beides geliefert hätte, mit möglicher Genauigkeit bewiesen.

Bei dem Nachweise der Zuckerbildung aus Pepton hatte Vf. nach mehreren Methoden gearbeitet, nämlich Fütterungsversuche, Durchblutungsversuche und direkte Einwirkung des Peptons auf Leberstückchen, deren Zellen durch arterialisiertes Blut lebendig erhalten wurden. Aus mehreren Gründen konnte Vf. nur die letztere Methode bei den vorliegenden Versuchen für angezeigt halten. Dem frisch getöteten (oder sterbenden) Tiere wurden gleiche Stücke Leber (50—100 g) ausgeschnitten, die zerkleinerten Stücke mit etwa dem doppelten Gewichte Blut desselben Tieres in einen Kolben gebracht und zu je einer Portion eine Peptonlösung (3—4 g in 10—30 ccm Wasser), zur Kontrollportion die gleiche Menge Wasser zugesetzt. Nach mehrstündigem Durchleiten von Luft wurden in den Portionen hauptsächlich nach der von Hofmeister und Schmidt-Mülheim empfohlenen Methode (Fällen mit Eisenchlorid und Natriumacetat, und im Filtrate mit Phosphorwolframsäure) die Albuminate und das Pepton gefällt.

Das Filtrat dieser Fällungen muſste die stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte enthalten, und wurde der Stickstoff darin bestimmt. Das Resultat der Untersuchung war, daſs in den Filtraten von den Blutleberportionen, zu denen Pepton gesetzt worden war, mehr Stickstoff gefunden wurde, als in den Kontrollproben. Hieraus folgt, daſs zweifellos unter der Einwirkung des durch Luftzufuhr arteriell erhaltenen Blutes die Leberzellen das Pepton spalten und aus demselben einerseits Zucker, andererseits stickstoffhaltige krystallinische Umsetzungsprodukte bilden. (Pflüger's Arch. **37.** 325; Fortschr. d. Med. **4.** 163—64.)

Kleine Mitteilungen.

Untersuchung von Gerbstoffen, von F. Nötzli. Von der chemisch-technischen Abteilung des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich preisgekrönte Abhandlung. In einer Einleitung bespricht der Vf. zuerst das Vorkommen und die Eigenschaften der Gerbstoffe in verschiedenen Pflanzen, sowie die Darstellung der Eichengerbsäure. Daran knüpft sich eine Besprechung der verschiedenen bis jetzt bekannten Gerbstoffbestimmungsmethoden. (Pol. Journ. **259.** 177—88 und Forts.)

Wertbestimmung des Osokerits, von B. Lach. Man erhitzt in einer tarierten Schale 100 g des zu untersuchenden Ozokerits mit 20 g rauchender Schwefelsäure unter stetem Umrühren auf 170—180°, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Durch Zurückwägen findet man den Verlust durch Verflüchtigung. Man rührt alsdann 10 p. c. vorher bei 140° getrock-

netes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) ein, läßt erkalten und extrahiert den zehnten Teil des mit dem Entfärbungspulver versetzten abgerauchten Erdwachses, den man in ein cylindrisches unten geschlossenes, vorher getrocknetes und gewogenes Filterchen gethan hat, mit Benzin (60—80° Sp.). Ist die Extraktion beendet, was man durch eine Probenahme auf einem Uhrglase erkennen kann, so kommt man am besten auf folgenden Wegen zum Ziele. Entweder trocknet man Papierfilterchen bei etwa 130° C. und findet aus der Differenz den wirklichen Wachsgehalt (oder besser gesagt, das Ausbringen an gebleichter Ware), oder man verjagt in dem vorher tarierten (zur Extraktion benutzten) Kölbchen bei 180° alles Benzin und wägt so direkt die $^1/_{10}$ p. c. der Gesamtmenge raffinierter Ware ab. Bei vorsichtigem Arbeiten sollen stets bis auf 1 p. c. stimmende Zahlen erhalten werden. Bestimmt man außerdem den Schmelzpunkt des Ozokerits, so soll man genügende Anhaltspunkte zur Wertbestimmung des letzteren haben. (Chem. Ztg.; Ind.-Bl. **23.** 30.)

Über Kesselsteine aus verschiedenen Stellen desselben Kesselsystems, von G. LUNGE. Vor einiger Zeit wurde dem Vf. von der Firma ESCHER, WYSS & COMP. in Zürich eine Anzahl von Kesselsteinproben zugesendet, welche sich an verschiedenen Stellen einer Kesselanlage angesammelt hatten. Diese Anlage besteht aus einem TEN-BRINCK'schen Querkessel, dann darüber drei parallelen Oberkesseln und senkrecht unter diesen drei Mittelkesseln, sowie wiederum drei Unterkesseln. In den letzteren hatte sich sehr wenig Kesselstein (I) angesetzt, als grauschwarze Krusten mit einzelnen magnetischen Teilchen; zur Analyse konnte man denselben nur bei 100° trocknen, da schon bei 130° die reichlich vorhandene Fettsubstanz sich zu zersetzen anfing. In den mittleren Siederohren fand sich ein sehr reichlicher Ansatz (II) in hellbraungrauen Krusten. In den Oberkesseln waren die Wände, soweit die Stichflamme reichte, rein; gegen das Ende der Rohre hin aber nahm der Ansatz stark zu; sein Aussehen war dasselbe wie Nr. II, und er ist in den Analysen mit III bezeichnet.

Analysen	I	II	III	IV
Kalk	30,33	51,34	53,05	21,35
Magnesia	0,64	2,12	1,32	28,76
Eisenoxyd und Thonerde . .	11,10	0,88	0,40	2,34
Kieselsäure, SiO_2	11,95	1,28	0,65	11,02
Schwefelsäure, SO_3 . . .	0,38	1,93	3,18	15,98
Kohlensäure, CO_2 . . .	25,44	40,53	40,20	8,25
Fettsäuren	15,08	1,20	1,32	0,18
Anderweitige organ. Substanz und chemisch geb. Wasser . .	4,98	0,83	0,21	11,84
	99,90	100,11	100,33	99,72.

Im TEN-BRINCK'schen Apparate endlich war nur sehr wenig Absatz, grauschwarze Krusten mit einigen magnetischen Teilchen (IV). Die Proben II, III und IV wurden bei 130° getrocknet. Die als „Fettsäuren" bezeichnete, durch Äther aus der getrockneten Substanz ausgezogene Masse war ein dickes, braunes Öl, welches schon wenig über 100° sich zu zersetzen begann, unter Entwickelung von stechend riechenden, sauren Dämpfen. Die organische Substanz in Nr. I schloß kleine Holzteilchen mit ein.

Man wird wohl die Verschiedenheit der einzelnen Ablagerungen in folgender Weise erklären können. Das Speisewasser tritt zuerst in die Unterkessel ein, wo es aber nur sehr mäßig erwärmt wird. Diese Kessel dienen dann als Fällungsapparat, in welchem die schon hier beginnende Ausscheidung von Calciumcarbonat das augenscheinlich schlammige und fetthaltige Speisewasser von dem Schlamme (in der Analyse I auftretend als Eisenoxyd und Thonerde, Kieselsäure und zum Teil als organische Substanz, nämlich Holzteilchen, auch als magnetischer Hammerschlag) und von dem Fette durch mechanisches Mitniederreißen reinigt. Der größte Teil des Calciumcarbonates, mit wenig anderen Bestandteilen, dabei immer noch ein wenig Schlamm und Fett, schlägt sich bei steigender Erwärmung in den Mittelkesseln nieder, und zwar trotz der geringen Gipsmenge als harter, steiniger Absatz (II). Nicht wesentlich verschieden hiervon ist der in den Oberkesseln sich ansetzende Stein (III), welcher, wie leicht erklärlich, ein wenig mehr Calciumsulfat enthält. Der im TEN-BRINCK'schen Absatze (IV) enthält nun hauptsächlich Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat und wiederum etwas magnetischen Hammerschlag (Abbrand). Die geringe Menge des in diesem — dem heißesten — Teile des Kesselsystemes auftretenden Absatzes beweist, daß das (leider nicht zur Analyse vorliegende) Speisewasser ursprünglich arm an Gips war, was man auch schon aus dessen spärlichem Vorkommen in den früheren Absätzen folgern kann. Daß jetzt fast gar kein Calciumcarbonat mehr auftritt, sondern wesentlich das leichter lösliche Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, ist leicht verständlich. (Pol. J. **259.** 89—90.)

Über Hopeïn. Das Hopeïn (**85.** 813) ist nach rasch aufeinander folgenden Untersuchungen von PETIT und DUJARDIN-BEAUMETZ in Paris (Compt. rend.), Apotheker MÜLLER in

Breslau (Pharm. Ztg. Nr. 12) und Prof. A. LADENBURG (Chem. Ztg. Nr. 14) nachgewiesen, daſs Hopeïn nichts anderes als Morphin ist. Die Pharmaz. Zeitung spricht in Nr. 13 sogar ziemlich deutlich aus, daſs sie die Entdeckung und Einführung des Hopeïns für einen durch die „Concentrated Produce Co. Limited, Camomile Street, London E. C." in Scene gesetzten Schwindel halte. Die genannte Firma ist auch die Darstellerin des Condensed Beer.

W. WILLIAMSON antwortet in der Chem. Zeitung, doch enthält sein Artikel keine Widerlegung. (Pharm. Centralh. **27.** 97.)

Zur Wertschätzung des Knochenmehles, von FITTBOGEN. Nach Versuchen des Vf's. nimmt der Stickstoffgehalt der käuflichen Knochenmehle infolge der Entleimung ab, der Phosphorgehalt steigt. Die im Jahre 1884 in der Versuchsstation Dahme untersuchten 45 Proben können in drei Gruppen gebracht werden. Die erste Gruppe „Knochenmehle von normaler Zusammensetzung" umfaſst nur dreizehn Proben oder 0,29 der Gesamtmenge. In dieser Gruppe beträgt der mittlere Stickstoffgehalt 4,25 p. c., der mittlere Phosphorsäuregehalt 21,09 p. c. Am zahlreichsten vertreten sind die zur zweiten Gruppe gehörigen Proben. Es sind ihrer 26 oder 0,577 der Gesamtmenge; sie enthielten im Durchschnitte 3,21 p. c. Stickstoff und 22,21 p. c. Phosphorsäure. Die dritte Gruppe endlich wird gebildet von gründlichst entleimten Knochenmehlen. Hiervon gelangten sechs Proben, entsprechend 0,133 der Gesamtmenge, an die Station; ihr mittlerer Stickstoffgehalt berechnet sich zu 1,37 p. c., ihr mittlerer Phosphorsäuregehalt zu 32,24 p. c.

Kostet 1 kg Stickstoff 1,80 M., so wird 1 kg Phosphorsäure mit 60 Pf. berechnet. Soviel ist aber die Phosphorsäure entleimter Knochenmehle nicht wert, da sie in der Schnelligkeit der Wirkung von der viel billigeren gemahlenen Schlacke des basischen Prozesses übertroffen wird. (Hannov. landw. Ztg. 1885. 795; SCHEIBL. N. Z. **15.** 177—78; Pol. J. **259.** 102—3.)

Bestimmung der Diastasewirkung, von C. J. LINTNER. Um Malzsorten auf ihr Verzuckerungsvermögen zu untersuchen, verfährt Vf. folgendermaſsen: Es werden 2 g lufttrockne Stärke mit 10 ccm etwa $^1/_{10}$ prozentiger Salzsäure und etwa 60 ccm Wasser in einem verschlossenen Gefäſse unter Umschütteln 30 Minuten im Wasserbade erhitzt. Man neutralisiert die erhaltene Flüssigkeit mit 10 ccm $^1/_{10}$ prozentiger Natronlauge und füllt auf 100 ccm auf. Den Malzauszug stellt man her, indem man das fein gemahlene oder zerquetschte Malz mit 500 ccm sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und dann filtriert. Man bringt in zehn Reagensgläser je 10 ccm der Stärkelösung, läſst in dieselben der Reihe nach je 0,1, 0,2 etc. flieſsen und läſst eine Stunde bei Zimmertemperatur (ca. 17° C.) stehen. Alsdann giebt man in jedes Reagensglas 5 ccm FEHLING'sche Lösung und setzt diese Reagensgläser zehn Minuten in kochendes Wasser. Je nach der Menge des vorhandenen Zuckers wird die FEHLING'sche Lösung verschieden stark reduziert sein. Man wird diejenige Diastasemenge am wahrscheinlichsten als die gesuchte betrachten dürfen, welche zu dem Reagensglase gehört, in welchem eine farblose Lösung über dem Kupferoxydul steht, während die Flüssigkeit im vorhergehenden Reagensglase schwach bläulich gefärbt ist. Die verschiedenen Mengen von Diastaselösungen, die in mehreren solcher Versuche erforderlich waren, 5 ccm FEHLING'scher Lösung zu reduzieren, lassen sich bei Anwendung dieses Verfahrens mit einander vergleichen, und man kann alsdann den relativen Diastasewert, das Fermentativvermögen, in Zahlen ausdrücken. (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1885. 282; Ztschr. f. Spiritusind. 1885. 767.)

Inhalt: Alen, J. E., α-Oxazonaphtalin-α-Sulfonsäure 233. — Baumert, G., Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen 236. — Cleve, P. T., Verbb. des Samariums 227; Einw. von Benzaldehyd auf Hydrazobenzol 233. — Fiala, F., Gemischte Äther des Hydrochinons 231; Derivate von Methyläthylhydrochinon 231. — Fittbogen, Wertschätzung des Knochenmehles 240. — Griessmayer, V., Hopfen 234. — Haslam, A. R., Löslichkeit von Bariumsulfat in Brom- und Jodwasserstoffsäure 226. — Holzmann, C., Das Wesen der Blutgerinnung 236. — Hornberger, R., Düngewert des Adlerfarns 236. — Hugounenq, Reinigung des Anilins 233. — Kellner, O., Wirkung von Eisenoxydul auf die Vegetation 236. — Kerez, C., Einwirk. von Halogenverbb. des Aluminiums auf Kohlenwasserstoffe 227. — Klein, Bakteriologische Untersuchungsmethoden 236. — Kraut, K., Kohlensaures Ammoniak 225. — Kulisch, P., Einw. von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen 225. — Lach, B., Wertbestimm. des Ozokerits 238. — Lellmann, E., und C. Klotz, Dichlortoluole und Dichlorbenzoesäuren 230. — Lintner, C. J., Bestimm. der Diastasewirkung 240. — Löw, O., Terephtalaldehyd 232. — Lunge, G., Kesselsteine 239. — Nötzli, F., Gerbstoffe 238. — Petit und Dujardin-Beaumetz, Hopeïn 239. — Reichmann, M., Milchverdauung im Magen 237. — Seegen, F., Umwandl. des Peptons durch die Leber 238. — Söderbaum, H. G, Platosooxalsäure 230. — Spindler, H., Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organ. und anorgan. Verbb. 228. — Szymanski, F., Malzpeptone 234.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

R. Arendt, Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz in Königsberg i. Pr., Sackheimer Hintergasse 27. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Geschichte der Schulbücherfabrikation. Preis 0,50 Mk. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 14. **Chemisches Central-Blatt.** 7. April 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1-2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Pollacci, *Superoxyde als Oxydationsmittel.* Blei- und Mangansuperoxyd können auch ohne Dazwischenkunft eines besonderen Erregers (Säure) bei gewöhnlicher Temperatur eine rasche und andauernd oxydierende Wirkung von ungeahnter Energie ausüben. Der von ihnen übertragbare Sauerstoff besitzt die chemischen Eigenschaften des Ozons in verstärktem Grade, und es vermag derselbe sowohl Jod aus Jodmetallen abzuscheiden, als auch organischen und Ammoniakstickstoff zu salpetriger Säure und Salpetersäure zu oxydieren, Eigenschaften, welche für die chemische Analyse, Hygieine, Therapie und Landwirtschaft gleichmäſsig von Bedeutung sind.

Wird zu einer Lösung von Jodkalium Bleisuperoxyd gebracht, so tritt sofort Gelbfärbung und alkalische Reaktion der Lösung ein, denn $PbO_2 + 2KJ + H_2O = PbO + 2KOH + J_2$, und es läſst sich auf diesem Wege Jod noch in Lösungen seiner Salze von 1:90000 nachweisen, wenn Stärkelösung zu Hilfe genommen wird. Etwas langsamer wirkt Mangansuperoxyd, doch wird die Reaktion durch Einleiten von Kohlensäure sehr beschleunigt, denn $MnO_2 + 2KJ + CO_2 = J_2 + K_2CO_3 + MnO$. Werden die genannten Superoxyde mit ammoniakalisch gemachtem Wasser zu einem Teige gemischt und der letztere in gut verschlossenen Flaschen einige Zeit hindurch, welche beim Bleisuperoxyd nach Stunden, beim Mangansuperoxyd nach Monaten zu bemessen ist, sich selbst überlassen, so verschwindet nahezu alles Ammoniak, und es tritt dafür Nitrat und Nitrit auf. Die Bildung von Nitraten und Nitriten wird ferner auch beobachtet, wenn jene Superoxyde mit Fleischbrühe oder Hühnereiweiſs längere Zeit in Berührung bleiben. Da sowohl bei diesen Reaktionen, als auch bei der gleichfalls auf diesem Wege möglichen Überführung von Nitriten in Nitrate das Bleisuperoxyd genau die Hälfte seines Sauerstoffes abgiebt, so kann aus dem Gewichte des dabei resultierenden Bleioxydes die Menge der oxydabeln Stoffe berechnet werden. Endlich kann auf diese Weise auch die Oxalsäure, sowie das Bleisuperoxyd selbst mit Hilfe jener quantitativ bestimmt werden. Die Hygieine wird sich den Wert fein gepulverten Braunsteines zu Desinfektionszwecken deutlich machen und sich ferner daran erinnern, daſs auch dem Eisenoxyde eine wenngleich weniger energisch oxydierende Wirkung zukommt, und die Therapie hat schon mit Erfolg begonnen, sich der Superoxyde zu antiseptischen Zwecken zu bedienen. Die Landwirtschaft endlich wird wohl in dem allgemein verbreiteten Braunsteine eines der Agenzien zu erblicken haben, welche den organischen Stickstoff in die allein zur Assimilation geeignete Form der Nitrate überführen. (L'Orosi **8.** 325; Arch. Pharm. [3.] **24.** 176.)

* **G. Rousseau,** *Neue Untersuchungen über die Manganite der alkalischen Erden.* In seiner letzten Mitteilung (**85.** 675) hat der Vf. eine Methode zur Darstellung der Manganite beschrieben. Dieselbe besteht darin, Manganchlorür in das Chlorid eines Alkalioder Alkalierdmetalles, welches in einem offenen Tiegel geschmolzen ist, einzutragen; auf diese Weise stellte er bei heller Rotglühhitze die Verbindung $MnO_2.2CaO$ dar, während bei niedrigerer Temperatur nur ein Dimanganit, $2MnO_2.CaO$, entstand. Er schloſs daraus, daſs in dem Maſse, wie sich die Temperatur erniedrigt, die mit dem Kalk verbun-

dene manganige Säure das Bestreben hat, sich zu polymerisieren. Es war vorauszusehen, daſs bei noch niedrigeren Temperaturen diese Polymerisation zunehmen würde. In der That erhielt er mit einem Gemenge von Manganchlorür und Calciumoxychlorid nach sechsstündiger Erhitzung über der BUNSEN'schen Lampe feine schwarze Nadeln von der Zusammensetzung eines Trimanganits, $3MnO_2.CaO$. Es ist wahrscheinlich, daſs bei noch niedrigerer Temperatur Verbindungen entstehen werden, welche sich dem Pentamanganit von GORGEU nähern. Die Grenze der Schmelzbarkeit des Chlorcalciums gestattete nicht, diese Versuche weiter auszudehnen, sie reichen aber hin, um die allmähliche Anhäufung der manganigen Säure in dem Molekül in dem Maſse, wie die Temperatur sinkt, nachzuweisen.

Diese Polymerisation beobachtet man übrigens nicht bei allen Manganiten. Die des Strontiums und des Baryts verhalten sich wenigstens ganz anders. Das Dimanganit des Strontiums erwies sich nur bei einer Temperatur von 1000—1100° beständig, bei höheren und niedrigeren Temperaturen dagegen dissociierte es sich rasch und ging in Monomanganit über. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch die Bariumverbindung. (C. r. **102**. 425 bis 428. [22.*] Febr.)

A. Reissmann, *Kohlensaures Ammoniak des Handels.* Auch der Vf. hat ein Präparat analysiert, welches weniger Ammoniak enthielt, als das bisher verkäufliche Salz (S. 225). Die Analyse ergab 21,22 p. c. Ammoniak und 54,27 Kohlensäure. Ein ganz besonderer Umstand ist an diesem Fabrikate aber noch besonders hervorzuheben, der zu Reklamationen seitens des Publikums veranlaſst. Dieses neue Salz verliert nämlich, so stark es auch beim Öffnen eines geschlossenen Gefäſses nach Ammoniak riecht, beim Liegen an der Luft oder in Papier in wenigen Minuten total seinen Ammoniakgeruch, wird deshalb vom Publikum zurückgebracht und für schlecht erklärt. Beim Befeuchten dieses Salzes entwickelt sich der Geruch nach Ammon wieder schwach, wie er auch nach einiger Zeit trockner Aufbewahrung im geschlossenen Gefäſse wiederkehrt.

Ist nun auch die Zersetzbarkeit dieses Salzes eine ungemein langsame, was für die Aufbewahrung einen wesentlichen Vorteil bietet, so dürfte doch ein um so viele Ammoniakprozente (gegen 8 p. c.) schwächeres Salz nicht ohne weiteres zulässig sein, wenngleich der Preis ein geringerer gegen das frühere Ammonium carbonicum ist. Jedenfalls sind die in letzten Jahren so ungemein gesunkenen Ammoniakpreise auch teilweise grund dafür, daſs die Fabrikanten bei Herstellung des kohlensauren Ammoniaks nicht mehr im stande gewesen sind, das alte Verfahren beizubehalten, aus welchem das früher gewohnte Präparat hervorging.

Nach der Formel $(NH_4)HCO_3$, woraus sich 21,52 p. c. NH_3 und 55,69 p. c. CO_2 berechnen, welche Zahlen auch mit dem obigen Analysenresultate annähernd übereinstimmen, wäre das in Rede stehende Präparat eben nur sogen. saures kohlensaures Ammoniak, während das sogen. anderthalbfach kohlensaure Ammoniak, $2(NH_4)CO_3 + (NH_4)HCO_3$, mit danach berechneten Ammoniakgehalte von 29,14 p. c., den Hauptbestandteil der früheren englischen Handelsware bildete. (Pharm. Centralh. **27**. 105.)

Clemens Winkler, *Germanium, ein neues Element.* Auf der Grube Himmelsfürst bei Brand bei Freiberg wurde vor einiger Zeit ein Mineral gefunden, welches 73—75 p. c. Ag, 17—18 p. c. S, 0,21 p. c. Hg, geringe Mengen Fe und Spuren von As enthält. Die oft wiederholte Analyse dieses von A. WEISBACH *Argyrodit* genannten Minerales ergab stets einen 6—7 p. c. betragenden Verlust, ohne daſs es nach dem gewöhnlichen Untersuchungsgange möglich war, den fehlenden Körper zu entdecken. Nach mehrwöchentlichem Suchen konnte Vf. konstatieren, daſs der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber doch scharf von demselben zu unterscheidendes Element enthält, und nannte dasselbe *Germanium*. Beim Erhitzen des Argyrodits unter Luftabschluſs, am besten im Wasserstoffstrome, resultiert ein schwarzes, krystallinisches, ziemlich leicht flüchtiges Sublimat, das zu braunroten Tropfen schmelzbar ist und hauptsächlich Germaniumsulfid enthält. Letzteres ist eine Sulfosäure und bildet rein eine schneeweiſse, in Ammoniak leicht lösliche Masse. Beim Erhitzen im Luftstrome oder beim Erwärmen mit Salpetersäure giebt das Germaniumsulfid ein weiſses, bei Rotglut nicht flüchtiges Oxyd, das sich in Kalilauge löst und nach dem Ansäuern der Lösung durch H_2S als weiſses Sulfid gefällt wird. Diese Fällung wird durch starke Verdünnung verhindert, resp. verzögert.

Das aus Oxyd oder Sulfid durch Reduktion mittels Wasserstoff isolierte Element ist ähnlich dem Arsen von grauer Farbe, hat mäſsigen Glanz, verflüchtigt sich aber erst bei heller Rotglut und verdampft schwerer als Antimon. Beim Verflüchtigen setzt sich das neue Element in kleinen Krystallen an die Glaswandung an, welche im Ansehen an abgedunstetes Jod erinnern, keine Schmelzbarkeit erkennen lassen und sich durchaus von Antimon unterscheiden. Beim Erhitzen des Germaniums oder seines Chlorides in Chlor-

gas entsteht ein weißes, leicht verdampfbares Chlorid, das sich leichter verflüchtigt als Antimonchlorid, und in angesäuerter wässeriger Lösung durch H_2S weiß gefällt wird.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Germaniums wird darthun, ob dasselbe, wie vermutet werden kann, die im periodischen Systeme zwischen Antimon und Wismut liegende Lücke ausfüllt. (Ber. Chem. Ges. **19**. 210; Chem.-Ztg. **10**. 237; Pharm. Centralh. **27**. 105—6.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Cuthbert Welch, *Analyse einiger Eisenerze*. 1. *Hämatit*. Vier verschiedene Proben von Arendal in Norwegen, aus dem Distrikte von Penrhyn, North Wales, von Ulverstone Cumberland, von Hull Just, Cornwall wurden analysiert mit einem Gehalte zwischen 86 und 98,9 Fe_2O_3.

2. *Limonit*. Vier verschiedene Proben von Weardale, Durham, von Restormel, Lostwithiel, Cornwall, von Salisbury, Connecticut, U. S., und von Siegen bei Bonn. Alle enthielten fast genau soviel Fe_2O_3 und H_2O, als der Formel $2Fe_2O_3 . 3H_2O$ entspricht.

3. *Göthit*. Zwei Proben vom St. Gotthard in der Schweiz und von Tincroft, Cornwall, ergaben beide die Formel $Fe_2O_3 . H_2O$. (Chem. N. **53**. 52—53; 65—67 und 79—80.)

E. Reichardt, *Chemische Untersuchung des Mineralwassers (Schwefelwassers) zu Langensalza*. Das frisch geschöpfte Wasser ist vollkommen klar, von widerlichem Geruche nach Schwefelwasserstoff. Geschmack keineswegs unangenehm. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Analyse, wobei in der Rubrik *A* die Carbonate als einfach kohlensaure Salze, in der Rubrik *B* aber als doppeltkohlensaure Salze berechnet sind. Die Zahlen beziehen sich auf 10 000 Tle. Wasser.

	A	*B*
Chlornatrium — NaCl	0,7760	0,7760
Schwefelnatrium — Na_2S	0,1744	0,1744
Schwefelsaures Natron — Na_2SO_4 . . .	0,9194	0,9194
Natron — Na_2O an organ. Substanz geb. .	0,1073	0,1073
Schwefelsaure Magnesia — $MgSO_4$ . . .	3,2082	3,2082
Schwefelsauren Kalk — $CaSO_4$. . . .	9,8627	9,8627
Kieselsauren Kalk — $CaSiO_3$	0,2476	0,2476
Kohlensaure Magnesia — $MgCO_3$ . . .	0,3148	0,4783
Kohlensauren Kalk — $CaCO_3$	3,9556	5,6915
Organische Substanz	3,4170	3,4170
	22,9830	24,8824

Der Vf. giebt noch eine Vergleichung mit früheren Analysen derselben Quelle, worauf hiermit verwiesen wird. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 11—21.)

Axel Hamberg, *Beiträge zur Chemie des Meerwassers*. 1. *Von dem Verhältnisse zwischen den Sulfaten und Chloriden des Meerwassers*. Die Meerwasserproben, welchen diese Versuche zu grunde liegen, sind während der Expedition von A. E. Nordenskjöld nach Grönland im Jahre 1883 gesammelt. (Journ. pr. Chem. **33**. 140—50.)

8. Technische Chemie.

Hubert Moser, *Ein neues Lötrohrreagens*. Haanel in Montreal (Canada) fand, vielleicht durch Bunsen's bekannte Vorarbeiten angeregt, in der Jodwasserstoffsäure ein neues Lötrohrreagens, durch dessen Anwendung man mit vielen Metalloxyden schöne deutliche Beschläge erzielen kann. Ursprünglich wandte der Erfinder das erwähnte Reagens an, um die auf Kohle auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Beschläge von Bi, As, Sb und Cd in Jodidbeschläge zu verwandeln und dadurch ein leichteres Erkennen dieser Metalle zu erzielen, indem der Beschlag von Bi chokoladebraun, von As gelb, von Sb ziegelrot, von Cd weiß wurde. Im Verfolge dieser, in Landauer's Lötrohranalyse bereits erwähnten Entdeckung fand Haanel, daß sich die JH auch zur Erkennung anderer Metalle eigne, und legte seine Erfahrungen in einer Broschüre nieder, die viele der so erhaltenen Beschläge in prachtvollem Farbendrucke enthält.

Als Unterlage benutzte der Erfinder Tafeln aus Pariser Gips (Plaster of Paris), die, etwa 4 Zoll lang, 2 Zoll breit und $^1/_8$ Zoll dick, leicht und billig herzustellen sind und vermöge ihrer weifsen glatten Oberfläche sich sehr gut zum Auffangen der Beschläge eignen. Man kann jedoch (wie Vf. fand), mit gleich gutem Erfolge verzinkte Eisenblechtafeln oder noch besser Zinkblechtafeln von obiger Gröfse verwenden, deren Schmalseiten, $^1/_2$ cm breit, rechtwinklig umgebogen werden, und zwar derart, dafs diese umgebogenen Leisten in verkehrter Richtung zu einander stehen; die eine Seite (oder beide) der Tafel wird mit einem Breie von feinem Gips etwa 2 mm dick bestrichen und mittels eines entsprechenden Messers geglättet; für die Aufnahme der Probe bohrt man sich nahe dem Rande der Tafel ein kleines Grübchen; die ganze Tafel wird mittels einer Zange am oberen umgebogenen Rande gehalten. Diese Tafeln sind sehr billig, die Herstellung des Gipsüberzuges ist ungemein schnell und einfacher, als die ganzer Gipstafeln, endlich ist der Zerbrechlichkeit der Unterlage möglichst vorgebeugt; man kann die Tafeln, nachdem man den alten Gipsüberzug entfernt, neuerdings in obiger Weise zum Gebrauche herrichten.

Das Reagens stellt Haanel durch Suspendieren von Jod in Wasser dar, in welches Schwefewasserstoff geleitet wird, bis die Flüssigkeit sich klärt; sodann fügt man wieder Jod zu, lleitet abermals Schwefelwasserstoff ein und wiederholt diesen Vorgang, bis 5 p. c. Jod in Jodwasserstoff verwandelt sind. Die Säure enthält eine zeitlang einen Überschufs von Schwefelwasserstoff, was eher ein Vorteil ist, da er die Zersetzung des Jodwasserstoffes verhindert und in keiner Weise an den Reaktionen teilnimmt.

Die Versuche, die Vf. mit dem auf diese Art erzeugten Reagens vorgenommen, fielen schlecht aus; die Beschläge waren schwach und durchaus nicht von jenen grellen Farben, wie es die oberwähnten, der Broschüre beigegebenen Tafeln zeigen; er verwendete deshalb eine Jodwasserstoffsäure, die er von der Firma Lenoir & Forster in Wien, VI., Magdalenenstr. 14, bezog, und die durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser erzeugt wurde; sie entsprach sehr gut.

Um die Probe auszuführen, verfährt man folgendermafsen. Die Probe wird sehr fein pulverisiert und in das Grübchen an dem einen Ende der Tafel gelegt; man thut gut, die Vertiefung vorher mit einem Tropfen Jodwasserstoff zu befeuchten, da manche Probe nur schwer sich benetzen läfst; das Pulver wird mit ein oder zwei Tropfen des Reagens befeuchtet und darauf die Oxydationsflamme durch das Lötrohr in derselben Weise gerichtet, wie man es bei der Erzielung von Beschlägen auf Kohle zu thun pflegt.

Es bilden sich flüchtige Jodide, die sich neben und über der Probe niederschlagen, in der Regel bleibt um das Probegrübchen ein weifser Raum im Diameter von 10—15 mm, den Vf. Hof nennen will. Zuerst entstehen Niederschläge des Joddampfes, die aber schnell verschwinden und denen der Jodmetalle Platz machen. Es empfiehlt sich, die Probe, nachdem sie eine Zeit lang erhitzt war, noch ein- oder zweimal mit JH zu benetzen, wodurch die Beschläge schöner und reichlicher entstehen.

Durch dieses Verfahren können folgende Metalle erkannt werden:

Ag, As, Bi, Hg, Mo, Os, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, dann Cd, Cu, Zn. Der Erfinder hat auch Beschläge von Au, Co und Wo erzielt, legt jedoch nach einer brieflichen Mitteilung diesen keinen Wert bei.

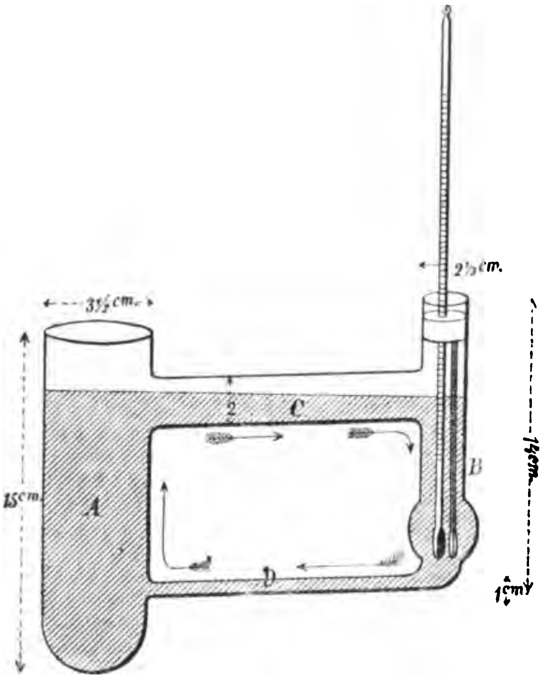
Es folgt hierauf im Originale eine Beschreibung der durch die genannten Metalle hervorgebrachten Beschläge, worauf hiermit verwiesen ist. (Österr. Ztschr. **134**. 119 bis 123.)

Gust. Olberg, *Apparat für Schmelzpunktsbestimmungen.* Der in der Figur (siehe n. S.) gegebene Apparat hat den Zweck, ein Ölbad für Schmelzpunktsbestimmungen und Thermometervergleichungen zu liefern, in welchem eine rege und gleichmäfsige Zirkulation des Öles ohne den ermüdenden, und die Genauigkeit der Bestimmung beeinflussenden Gebrauch des Rührers statthat, ebenso eine gleichmäfsige Steigerung der Temperatur, ohne dafs man während der Beobachtung benötigt ist, sich mit dem Brenner zu beschäftigen.

Der Apparat besteht aus zwei vertikal zu stellenden Gläsern *A* und *B* von der Form der Reagenscylinder, welche an ihren unteren Enden mittels einer engeren Röhre *D* kommunizieren, in geringer Entfernung von ihrem oberen offenen Ende sind sie abermals durch eine Röhre *C*, hier aber von nicht zu geringem Durchmesser, verbunden. Man füllt den Apparat soweit mit Öl, dafs dieses beim Erhitzen den oberen Rand der Verbindungsröhre nicht ganz erreichen kann.

Erhitzt man nun das Öl in *A*, so wird dasselbe infolge seiner Ausdehnung spezifisch leichter werden, als das Öl in *B*, und daher in *A* höher stehen als hier. Es ist aber durch die Röhre *C* dem höher stehenden Öl Gelegenheit gegeben, sich mit dem Öle in *B* durch Überfliefsen zu nivellieren. Durch das Plus des übergeflossenen Öles ist in *B* ein Überdruck entstanden, welcher eine Bewegung der Ölmassen im Sinne der Pfeile zur

Folge hat. Es findet in *B* eine Senkung stets wärmeren Öles von oben nach unten statt, welche an Regelmäßsigkeit nichts zu wünschen übrig läßst. Zur Schmelzpunktsbestimmung fügt Vf. in das nach oben verlängerte Ende von *B* einen doppelt durchbohrten Kork ein, welcher Thermometer und Schmelzröhrchen trägt. Die Verlängerung von *B* um einige Centimeter ist nötig, da der Kork einige Grade des Thermometers verdeckt, welche man im benötigten Falle dadurch sichtbar macht, daſs man den Kork verschiebt, während das Thermometer bis zur bestimmten Tiefe eingetaucht bleibt. Es ist von Vorteil, Thermometer und Schmelzröhre möglichst tief in den Apparat einzuführen, da sich der Temperaturwechsel immer ruhiger vollzieht, je mehr man sich von der Oberfläche entfernt. Auſserdem stellt man Thermometer und Schmelzröhrchen praktisch so, daſs die Ebene, in der beide liegen, zur Richtung der Röhre *C* senkrecht steht, weshalb man den Apparat so aufstellt, daſs von *A* und *B* der Cylinder *B* dem Beobachter am nächsten steht. Um Thermometer und Schmelzröhrchen dem Einflusse der kühleren Glaswände möglichst zu entziehen, bläst man an der Stelle, wo die Kugel des Thermometers sich befindet, *B* etwas weiter. Da Thermometer gern nachbleiben, regelt man die Stellung derselben in ihrer Höhe zu dem Schmelzpunktsrohre durch Bestimmungen von Körpern, deren Schmelzpunkte genau bekannt sind.



Die Gröſse des Überdruckes in *B* regelt man dadurch, daſs man für *A* und *B* verschiedene Dimensionen wählt. Der Überdruck wächst mit der Gröſse von *A* und dem Kleinerwerden von *B*. Bei *B* kommt indessen nur der Teil zur Geltung, welcher über dem niedrigsten Niveau der Ölsäule liegt. Vf. giebt die Dimensionen des von ihm gebrauchten Apparates in der Figur an. Derselbe funktioniert äuſserst exakt. (Rep. anal. Chem. **6.** 94—95. Freiburg i. Br. Anfang Febr.)

E. Salkowski, *Historische Notiz zur Methode der Schwefelbestimmung in schwefelarmen organischen Verbindungen.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 109—10.)

A. Weller, *Über den Nachweis des Broms in den bromwasserstoffsauren Salzen einiger Alkaloide, sowie über eine Farbenreaktion des Chinins und Chinidins.* Bei Gegenwart von Chinaalkaloiden tritt die für Brom charakteristischste Reaktion mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nicht ein, letzterer bleibt vielmehr völlig ungefärbt. Es rührt dies daher, daſs das frei werdende Brom sich mit den Alkaloiden sofort zu bromierten, den Schwefelkohlenstoff nicht färbenden Produkten verbindet und sich so dem direkten Nachweise durch Braunfärbung des Schwefelkohlenstoffes entzieht. Die vier wichtigsten Chinaalkaloide, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin verhalten sich in dieser Beziehung völlig gleich, ebenso ist es einerlei, ob man konzentrierte, verdünnte, neutrale oder mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure schwach angesäuerte Lösungen verwendet. Der Nachweis des Broms gelingt dagegen sehr leicht und vollkommen sicher, wenn man die betreffenden Alkaloide durch Ausfällen mittels Natronhydrates aus ihren Lösungen entfernt und die Reaktion mit dem schwach angesäuerten Filtrate anstellt.

Auch bei anderen Alkaloiden gelingt der Nachweis leicht, wenn man jene vorher durch geeignete Mittel aus den Lösungen entfernt. Dieses gelingt bei Brucin und Strychnin, wie bei den Chinaalkaloiden, durch Ausfällen mit Natronhydrat, bei Morphin mittels kohlensaurem Natron; bei Codeïn ebenso, und auſserdem noch durch Ausschütteln mit Äther; bei Chinolin durch Zusatz von Alkali, Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Äther und Ansäuern der letzteren. Anders verhalten sich das bromwasser-

stoffsaure Caffeïn, Cocaïn, Atropin, Coniin und Pyridin, in welchen Salzen die Auffindung des Broms sehr leicht direkt gelingt; nur erscheint es zweckmäfsig, verdünnte und angesäuerte Lösungen zu verwenden, da anderenfalls durch die Einwirkung des Chlors, resp. Broms Trübungen oder Niederschläge, meist von gelber Farbe, entstehen können, welche die Deutlichkeit der Reaktion beeinträchtigen.

Auch bei den erstgenannten Alkaloiden werden durch die Einwirkung des Chlors oder Broms öfters sekundäre Erscheinungen hervorgerufen, so wird die neutrale Lösung von Codeïnhydrobromid durch Zusatz von Chlorwasser rosarot gefärbt, ebenso werden bekanntlich die Brucinlösungen durch Chlor und Brom rot gefärbt, während in den Strychninlösungen durch Chlor eine weifse Trübung oder Fällung entsteht.

Im Anschlusse hieran beschreibt der Vf. die Farbenreaktionen, welche durch die Einwirkung von Brom- und Chlorwasser auf Chinin- und Chinidin-, sowie auf Cinchonin- und Cinchonidinsalze hervorgebracht werden. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 161—66. März. Frankf. a. M. Chininfabrik von C. Zimmer.)

G. Laube, *Die Bestimmung geringer Mengen Chlornatrium neben Chlorkalium.* Das Verfahren beruht auf demselben Prinzip, wie das von F. Boettger und H. Precht (Ber. Chem. Ges. **13.** 2067) beschriebene. 10 g der gepulverten Substanz werden in ein auf 105 ccm gemarktes Kölbchen geschüttet, dann in 18—20 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Sobald dies geschehen ist, wird langsam unter fortwährendem Umschwenken des Kölbchens so lange 94- bis 99 prozentiger Alkohol zugesetzt, bis dasselbe zu $^3/_4$ gefüllt ist. Zwei Tropfen starker Kaliumcarbonatlösung (1 : 5) dienen zur Umsetzung des etwa vorhandenen Chlormagnesiums. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Sobald sich die Lösung geklärt hat, saugt man 25(—50) ccm davon ab, bringt sie — sofern man nicht vorzieht, den Alkohol in einem Destillierkölbchen abzudestillieren — direkt in eine Platinschale, verdampft zur Trockne und verfährt weiter, wie bei jeder Alkalienbestimmung. (Rep. anal. Chem. **6.** 129—32.)

H. Vignal, *Über die Bestimmung des Chroms.* Die Gewichtsbestimmungsmethoden des Chroms sind langwierig und umständlich, während die mafsanalytische Bestimmung der Chromsäure durch Ferrosalze bequem ist und gute Resultate giebt. Das seit langer Zeit bekannte Prinzip dieser Methode besteht darin, zu der die Chromsäure enthaltenden Lösung eine bekannte überschüssige Menge eines Ferrosalzes hinzuzusetzen und die Menge des nicht höher oxydierten Salzes nachher durch Kaliumpermanganat zu titrieren. Die Formel der Reaktion:

$$6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3$$

zeigt, dafs 6 Äquivalente Eisen (168 Tle.) durch 2 Äquivalente Chromsäure, welche 2 Äquivalente (52,56 Tle.) Chrom enthalten, oxydiert werden. Bezeichnet man mit P das Gewicht des durch eine gegebene Chromsäurelösung höher oxydierten Eisens, so ist das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Chroms:

$$\frac{P \times 52{,}56}{168} = P \times 0{,}313.$$

Bestimmt man das Eisenoxydul in der grünen Lösung des Chromoxyds, so bringt der erste überschüssige Tropfen Permanganat eine schmutziggrüne Färbung hervor, welche man nicht überschreiten darf.

Um das Chrom in Mineralien und technischen Produkten zu bestimmen, mufs man es in Chromsäure verwandeln, welche frei von salpetriger Säure, von Chlor, überhaupt von jeder Substanz ist, die auf das Ferrosalz einwirkt. Das Chromoxyd in saurer Lösung wird durch verschiedene Körper mehr oder weniger vollständig in Chromsäure umgewandelt: durch Bleisuperoxyd, Manganperoxyd und Kaliumchlorat. Das letztere entwickelt Chlor, und deshalb kann die erhaltene Lösung nicht ohne weiteres zur Bestimmung des Chroms benutzt werden. Mit Bleiperoxyd und Mangansuperoxyd ist die Umwandlung unvollkommen, wenn der Gehalt an Chrom etwas hoch ist. Wenn dagegen das Chromoxyd in konzentrierter heifser Schwefelsäure gelöst ist, so verwandelt es sich durch Kaliumpermanganat, welches man in Krystallen oder in konzentrierter Lösung hinzufügt, vollständig in Chromsäure. Wird das Permanganat allmählich zu der sehr heifsen Chromlösung hinzugesetzt, so geht die Farbe derselben nach und nach aus dunkelgrün in hellgelb über. Der Manganoxydniederschlag, welcher sich beim Einfallen des Reagens bildet, löst sich beim Umrühren der Flüssigkeit oder beim Erwärmen wieder auf, und zuletzt ist das Mangan als Oxydulsalz in der Flüssigkeit enthalten. Sobald aber alles Chrom in Chromsäure umgewandelt ist, geben die ersten Tropfen des überschüssigen Permanganats mit dem gebildeten Manganoxydulsalz ein höheres Oxyd, welches die Flüssigkeit trübt, und welches sich nach 3—4 Minuten langem Sieden in einen Nieder-

schlag von Mangandioxyd umwandelt. Anstatt das Permanganat allmählich zuzusetzen, kann man auch auf einmal eine genügende Menge anwenden und die Lösung damit einige Minuten kochen. In beiden Fällen enthält die Flüssigkeit schliefslich alles Chrom als Chromsäure und einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag von Mangandioxyd. Durch Filtrieren erhält man die Chromsäure, welche man ohne weiteres mit Ferrosalz titrieren kann.

Es kann besonders bei Produkten, welche wenig Chrom enthalten, vorkommen, dafs sich das Kaliumpermanganat in grofsem Überschufs im Vergleich mit dem Chrom befindet; in diesem Falle bleibt nach der vollständigen Oxydation des letzteren und der Wiederfällung des Mangans als Mangandioxyd noch eine gewisse Menge Permanganat im Überschufs. Durch Sieden wird dieser Überschufs zersetzt und in Dioxyd umgewandelt, und auch in diesem Falle enthält die Flüssigkeit schliefslich nur Chromsäure und einen Niederschlag von Mangandioxyd.

Zum Filtrieren kann man Asbest oder Papier anwenden. Die Filtration durch Papier erfolgt rascher, verlangt aber gewisse Vorsichtsmafsregeln. Um die Reduktion der Chromsäure durch die organische Substanz des Papiers zu verhüten, befeuchtet man das Filter mit warmem Wasser, welches etwas Salpetersäure enthält; ferner darf man die Flüssigkeit nicht vor völligem Erkalten filtrieren und mufs sie mit Wasser beträchtlich verdünnen. Wenn der Niederschlag aus salpetersaurer Lösung erhalten wurde, so ist er flockig und läfst sich gut filtrieren; aus schwefelsaurer Lösung dagegen ist er sehr fein und schwer zu filtrieren.

Bei der Analyse von Chromstahl erhält man salpetersaure Flüssigkeiten. Bei chromhaltigem Gufseisen mufs man Schwefelsäure anwenden; sobald aber der Angriff des Metalls vollendet ist, kann man eine hinreichende Menge Salpetersäure hinzusetzen, um den Niederschlag flockig zu erhalten. Dieser wird auf dem Filter zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser gewaschen, bis letzteres ungefärbt abläuft. Das Auswaschen ist um so rascher beendigt, je geringer der Manganniederschlag ist; deshalb ist es wichtig, nicht mehr Permanganat anzuwenden, als nötig ist, um den Niederschlag zu erzeugen.

Das Chromsäurefiltrat ist frei von nitrosen Produkten, freiem Chlor und Chloriden, aber es enthält verdünnte Salpetersäure und farbloses Eisennitrat. Man setzt etwas Schwefelsäure hinzu, wenn solche nicht schon darin enthalten ist, und kann dann die Chromsäure sehr leicht durch Ferrosalze bestimmen.

Das Kaliumpermanganat veranlafst zwei verschiedene Reaktionen: zuerst die Überoxydation des Chroms und Bildung eines Mangansalzes; dann die Oxydation des letzteren unter Fällung von Dioxyd. Die Gleichung:

$$3KOMn_2O_7 + 5Cr_2O_3 = 10CrO_3 + 3KO + 6MnO$$

zeigt, dafs theoretisch 1,81 g krystallisiertes Permanganat hinreicht, um 1 g Chrom zu oxydieren. Das Auftreten des Niederschlags giebt an, dafs die bis dahin gebrauchte Menge Permanganat hinreichend war, und gestattet einen annähernden Schlufs auf die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Chroms. Man wendet deshalb das Permanganat in Form einer konzentrierten Lösung an, welche man tropfenweise aus einer Bürette in die siedende Flüssigkeit einfliefsen läfst. Die Sättigung ist vollendet, sobald sich ein schwacher, brauner Niederschlag bildet, welcher sich weder beim Umrühren, noch beim Sieden wieder löst. Dieser Niederschlag läfst sich in der klaren durchsichtigen Flüssigkeit sehr leicht wahrnehmen, wenn man das Glas auf ein Blatt weifses Papier stellt.

Es ist vorauszusehen, dafs diese Art der Behandlung nur anwendbar ist, wenn das zu untersuchende Produkt mehr als 2—3 p. c. Chrom enthält und dafs sie überdies immer etwas hohe Resultate geben wird. Damit der Niederschlag vom Mangandioxyd sich in deutlich wahrnehmbarer Weise bildet, ist es in der That nötig, dafs in der Lösung ein gewisser Überschufs von Permanganat vorhanden ist. Um zu bestimmen, welcher Grad von Annäherung auf diese Weise erreicht werden kann, hat der Vf. verschiedene Gufseisensorten von bekanntem Chromgehalt analysiert und dazu eine Lösung von Permanganat angewendet, welche 18,1 g im Liter enthielt. 1 ccm der letzteren mufs 1 cg. Chrom entsprechen. Es ergab sich bei Anwendung verschiedener Eisensorten, deren Gehalt zwischen 3 und 30 p. c. schwankt, der mittlere Fehler $^1/_{10}$ des zu bestimmenden Chroms.

Bei der praktischen Ausübung des Verfahrens hat man also diesen Fehler durch Multiplikation des erhaltenen Resultats mit 0,90 zu korrigieren, oder man wendet eine Lösung von 18,1 g Permanganat in 900 ccm Wasser an. Von dieser Lösung würde jeder ccm einem cg Chrom entsprechen.

Das Verfahren giebt offenbar nur angenäherte Resultate, trotzdem kann seine An-

[illegible] von Nutzen sein, wenn es sich darum handelt, bei der Fabrikation von Chromeisen dem Gange des Prozesses Schritt für Schritt zu folgen. Bei einiger Geschicklichkeit erreicht man leicht eine Annäherung von ½ p. c.

Aus dem vorigen ergiebt sich, daſs bei Produkten, welche durch Schwefelsäure oder durch Salpetersäure gelöst werden, die Bestimmung des Chroms in leichter und rascher Weise ausführbar ist. Solche sind einerseits die Chromstahle und die Hohofenschlacken von der Fabrikation des Chromeisens, welche sich in Salpetersäure von 22° lösen, und andererseits die chromhaltigen Guſseisen, welche sich in verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht lösen. Für Stahl würde das Verfahren in folgender Weise auszuführen sein. Man löst 1 g davon in Salpetersäure von 22°, setzt in der Wärme etwa 2 cg Kaliumpermanganat oder 1 ccm der obigen Lösung hinzu. Diese Menge ist ausreichend, wenn der Chromgehalt geringer als 1 p. c. ist. Hierauf erhitzt man 3—4 Minuten lang zum Sieden, läſst abkühlen, verdünnt die Lösung mit Wasser und filtriert. Bei Schlacken verfährt man ebenso. Nach der Lösung in Salpetersäure setzt man diejenige Permanganatmenge hinzu, welche man für den angenommenen Chromgehalt als ausreichend hält, nämlich 2 cg für 1 p. c. Beim Filtrieren des Niederschlages von der gelatinösen Kieselsäure vermeidet man zu dekantieren.

Das chromhaltige Guſseisen wird durch Salpetersäure nicht angegriffen. Man muſs es mindestens eine Stunde lang in Schwefelsäure, welche mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, kochen. Zur Auflösung nimmt man ½ g Eisen, 15 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure. Wenn der Angriff vollendet ist, setzt man mit Vorsicht 25 bis 30 ccm Salpetersäure von 36° hinzu, erhitzt einen Moment, um die Oxydation des Eisens zu bewirken und die nitrosen Dämpfe zu verjagen, und setzt dann das Permanganat in Lösung oder in Krystallen hinzu. Wendet man die obige Lösung (18,1 g in 500 ccm) an, so erhält man sofort den annähernden Gehalt.

Um ein genaueres Resultat zu erhalten, muſs man filtrieren und die Chromsäure in der Flüssigkeit durch Ferrosalz bestimmen.

Die gröſste Schwierigkeit, welcher man bei der Analyse von Chrommineralien begegnet, besteht in der Langsamkeit, mit welcher diese Verbindungen durch chemische Reagenzien angegriffen werden. In den meisten Fällen wird man sie mit kaustischem Kali und Kaliumnitrat im Silbertiegel oder mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat im Platintiegel schmelzen.

Das letztere Verfahren scheint die besten Resultate zu geben, allein man muſs vermeiden, zu groſse Mengen von Alkali zu nehmen, weil dann die Schmelze wie Wasser flieſst, und das Mineral zu Boden sinkt und sehr schlecht angegriffen wird. Man bereitet ein inniges Gemenge von 1 Tl. fein gepulvertem Mineral, 1 Tl. Natriumcarbonat und 1 Tl. Kaliumnitrat und bringt dasselbe in einen Platintiegel, dessen Raum es nur zum kleinen Teil ausfüllen darf. Hierauf erhitzt man den Tiegel in einer Muffel zur Rotglut ungefähr eine Stunde lang. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgenommen und die Lösung mit 10 Tln. krystallisiertem Ammoniumnitrat eingedampft. Dieses hat zum Zweck, die Kieselsäure und die Thonerde in Wasser unlöslich zu machen und die Nitrite, welche durch die Zersetzung des Kaliumnitrats beim Schmelzen entstehen, zu beseitigen. Die getrocknete Masse wird wieder mit Wasser aufgenommen, der lösliche Teil enthält dann nur Chrom als Chromsäure, welche man sofort durch Ferrosalz titrieren kann; der unlösliche Teil enthält alle Kieselsäure, Thonerde und die übrigen Oxyde, welche im Mineral enthalten waren. Dieser Teil wird in bekannter Weise weiter bearbeitet. (Bull. Paris **45**. 171—77. 20. Februar.)

E. Pflüger und **Friedrich Schenk**, *Über die Titration des Harnstoffes mittels Bromlauge nach der Methode des Dr. H. J. Hamburger* (vergl. **84**. 733.) Vff. weisen durch zahlreiche Analysen nach, daſs die Methode keine zuverlässigen Resultate liefert. Die Ergebnisse fallen für den Stickstoff zu hoch aus, da noch andere stickstoffhaltige Körper neben dem Harnstoff zersetzt werden. Der Titer der Bromlauge verändert sich rasch und leicht. Vff. geben eine Abänderung der Methode an, welche keine zu groſsen Fehler mit sich führt. (Pflüger's Arch. **37**. 399.)

E. W. T. Jones, *Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.* Die folgende Methode benutzt der Vf. seit 20 Jahren. Sie ist seiner Ansicht nach besser, als die von Dyer empfohlene.

Man löst 1—2 g des Phosphates in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser wieder auf, filtriert, oxydiert, wenn nötig, mit Salpetersäure, neutralisiert nahezu mit Ammoniak, verdünnt, wenn nötig, zu etwa 200 ccm, erwärmt die Lösung und gieſst sie in 100 ccm einer heiſsen Lösung von Ammoniumacetat, welche mit 10 ccm gewöhnlicher starker Essigsäure angesäuert worden ist. Hierauf läſst man das Ganze einige Zeit lang stehen, filtriert dann und wäscht mit heiſsem Wasser,

während man auf das Filter von Zeit zu Zeit einige Tropfen Ammoniumacetatlösung bringt. Nach völligem Auswaschen durchstöfst man das Filter, spritzt den Inhalt in ein Becherglas, wäscht mit Salzsäure nach, erhitzt die Lösung, neutralisiert sie nahezu mit Kalilauge und giefst sie in etwa 50 ccm einer Lösung, welche 4—5 g reines KOH enthält und in einem Silbertiegel zum Sieden erhitzt ist. Man setzt das Sieden einige Minuten lang fort, filtriert, wäscht das Eisenoxyd aus, löst es in Salzsäure, reduziert es mit Zinnchlorür und titriert es mit Dichromat. Das Filtrat von dem Eisenoxyd wird erwärmt, mit Essigsäure versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt, und dann in 50 ccm einer erwärmten Lösung von Ammoniumacetat gegossen, welche mit 5 ccm Essigsäure angesäuert war; man läfst eine kurze Zeit lang stehen, filtriert und wäscht mit heifsem Wasser, während man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Ammoniumacetat hinzusetzt. Der Niederschlag wird getrocknet und als $Al'''PO_4$ gewogen.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode nachzuweisen, löste der Vf. 2 g Knochenasche in Salzsäure, filtrierte, setzte 0,5 g Alaun und 0,5 g Ferroammoniumsulfat hinzu, oxydierte mit HNO_3, verdünnte auf 200 ccm, neutralisierte nahezu mit AmOH, erwärmte und gofs in 100 ccm einer heifsen Lösung von Ammoniumacetat, angesäuert mit 10 ccm Essigsäure, und verfuhr weiter, wie oben beschrieben. Er erhielt 0,0702 g Eisen wieder statt 0,0692 g. Vom Aluminiumphosphat wurde 0,127 g erhalten, welche 0,0534 Al_2O_3 entsprechen, statt 0,0580.

2 g Knochenasche wurden für sich in derselben Weise analysiert und gaben 0,0050 g Eisenoxyd. (Chem. N. **53.** 87.)

L. Marquardt, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung desselben in der sogen. Zinkasche.* Die Zinkasche, welche nebst aus feinen Körnern von Zinkoxyd und Zink auch aus anderen Verunreinigungen besteht, wird mittels eines Siebes in das Grobe und Feine der Probe geteilt, beide Teile gewogen und jeder für sich gemischt.

Man nimmt hierauf eine möglichst genaue Durchschnittsprobe von dem groben Anteile und berechnet aus ihrem Gewichte die genau abzuwägende Quantität des die gröfsere Menge bildenden pulverförmigen Gemengteiles.

Beide Teile, die zusammen wenigstens 250 g betragen müssen, repräsentieren nun eine Durchschnittsprobe des Ganzen. Die Lösung geschieht mittels Königswasser. Auf 100 g Zinkasche genügen stets 192 g Salzsäure (1,19) und 96 g Salpetersäure (1,33).

Man übergiefst die Zinkasche in einem Kolben erst mit Wasser und fügt dann portionenweise zuerst Salpeter- und dann Salzsäure hinzu, bis die erforderlichen Mengen der Säuren verbraucht sind. Wenn die Wirkung der Säuren nach ca. zehn Stunden nur noch träge, und der gröfste Teil gelöst ist, giefst man die Flüssigkeit vom Bodensatze ab und zerreibt letzteren in einem Porzellanmörser, damit die Metallteile darin nachher sich besser lösen lassen, welche von umhüllenden Oxyden ($SnO_2.Sb_2O_3$) und Chlorblei blofsgelegt und der Wirkung der Säuren zugänglicher gemacht werden müssen. Die Metallteile bestehen hauptsächlich aus Blei, Zinn und Kupfer, enthalten aber noch Zink. Der zerriebene Rückstand wird nun für sich in einem Kolben mit nicht zu verdünnter Salpetersäure im Wasserbade so lange behandelt, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten und Metallpartikel nicht mehr wahrnehmbar sind. Nach völliger Lösung mischt man diese letzte Lösung mit der zuerst dekantierten, verdünnt gehörig mit Wasser und giefst nach dem Erkalten, wenn es sich allein um die Bestimmung des Zinks handelt, ohne zu filtrieren vom Bodensatze ab. Der filtrierte ungelöste Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, damit sich später im Filtrate kein Chlorblei ausscheidet, und die vereinigten Lösungen auf vier Liter verdünnt.

Von der vier Literlösung werden 8 ccm (= 0,5 g Substanz) abpipettiert, salzsauer gemacht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und filtriert.

Niederschlag mit warmer Salpetersäure gelöst, verjagt letztere durch Schwefelsäure und leitet nun in diese Lösung HS_2 ein, nachdem vorher die Schwefelsäure durch Salzsäure abgeraucht wurde. Nach Filtration werden sämtliche vereinten Filtrate auf dem Wasserbade mit Brom oxydiert.

Die Trennung des Eisens vom Zink empfiehlt Vf. in der Weise vorzunehmen, dafs die Zinklösung allmählich unter Umrühren in eine überschüssige Ammoniakflüssigkeit gegossen wird. Niederschlag von Eisenoxyd filtriert, in Salzsäure gelöst und diese Lösung von neuem in eine Ammoniakflüssigkeit nach und nach gegossen, soll ein immer zinkfreieres Eisenoxyd entstehen, wenn man diesen Vorgang mehrmals wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert und HS_2 eingeleitet, dann sechs bis acht Stunden stehen gelassen, filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt wird, gewaschen und nach dem Trocknen als Schwefelzink gewogen. Vf. will auf diese Weise die besten Resultate erhalten haben. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 25; Rep. anal. Chem. **6.** 97—98.)

Gustav Kroupa, *Zum Nachweise des Quecksilbers.* Nicht selten kommt es vor, daſs man auf dem Golddeckel der in jeder Hinsicht vorzüglichen ESCHKA'schen Quecksilberprobe eine Bestätigungsreaktion auf Quecksilber vornehmen soll. Besonders häufig ist es aber der Fall, bei der Modifikation dieser Amalgamprobe von TEUBER (Nachweis kleiner Mengen Quecksilber, TEUBER), da hier nur wenig Quecksilber vorhanden ist, durch dessen Dämpfe nur ein verhältnismäſsig kleiner Teil der konvexen Oberfläche des Golddeckels verquickt wird.

Diese Abänderung gegen die ESCHKA'sche Probe besteht bekanntlich darin, daſs der Golddeckel nicht direkt auf den Porzellantiegel aufgesetzt, sondern auf diesen vorher ein Porzellandeckel mit einem röhrenförmigen Ansatze aufgelegt wird, was nun die Folge hat, daſs alle Quecksilberdämpfe nur in dem Röhrchen aufsteigen und so auch nur den das Röhrchen tangierenden Teil des Golddeckels amalgamieren. Ist dieses Amalgam nicht gar zu dünn, so kann eine Bestätigungsreaktion durch Jodkalium hervorgebracht werden. Man bringt auf den Quecksilberspiegel einen Tropfen Salpetersäure und läſst im Wasserbade verdampfen.

Die Stelle wird dann mit einem durch verdünnte Jodkaliumlösung genäſsten Filtrierpapierstreifen sanft betupft, wodurch ein prächtig scharlachroter Niederschlag, das charakteristische Quecksilberjodid, (HgJ_2), entsteht. Eine konzentrierte Jodkaliumlösung, wie auch ein Überschuſs der verdünnten, vernichtet die Reaktion, indem das gebildete Quecksilberjodid wieder aufgelöst wird.

Eine andere, ebenfalls auf Bildung des roten Quecksilberjodides gegründete Reaktion, welche Vf. im ähnlichen Falle benutzt, ist die folgende:

Bringt man auf so einen Quecksilberspiegel (auf dem Golddeckel) ein angemessen groſses Stückchen Jod, so bemerkt man in kurzer Zeit, schon nach einigen Minuten, daſs sich jener Teil des Quecksilberspiegels, der unmittelbar unter dem Jod liegt, durch Entstehung des Quecksilberjodids scharlachrot, und jener Teil, der an das Jod grenzt, durch das gebildete Quecksilberjodür, (Hg_2J_2), gelbgrün färbt. Die bezeichnend rote Kreisfläche wird immer gröſser und es ist dann nur der Rand derselben gelbgrün gefärbt. Der Vorzug dieses Vorganges liegt darin, daſs man sich bei gleicher Empfindlichkeit der Reaktion die oben beschriebenen zeitraubenden Operationen erspart und nicht zu fürchten hat, daſs die entstandene Reaktion durch überschüssiges Reagens wieder vernichtet wird. Anstatt des festen Jods kann man auch seine Lösung in Alkohol oder Weingeist, die sogen. Jodtinktur, benutzen. Man reibt dann mit einem Hölzchen, das früher in die Jodtinktur eingetaucht wurde, sanft den Quecksilberspiegel so lange, bis wieder die rote Farbe des Quecksilberjodids hervortritt. Anfangs bildet sich gleichfalls nur das gelbgrüne Quecksilberjodür. Es ist ratsam, die Jodtinktur öfter frisch zu bereiten, da in dieser Lösung Alkohol durch das Jod zersetzt wird, und Jodwasserstoffsäure entsteht. Diese im Übermaſse kann in gleicher Weise wie überschüssiges Jodkalium wirken und so dem Hervorrufen der Reaktion hinderlich sein. Um diese Reaktion auf dem Golddeckel auch bei sehr kleinen Quecksilbermengen mit Sicherheit zu erkennen, muſs sie oft mit Hilfe der Lupe beobachtet werden. (Österr. Ztschr. **34**. 109.)

C. Reinhardt, *Über die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.* (Ztschr. anal. Chem. **25**. 11—19; Rep. anal. Chem. **6**. 117—19.)

W. Lenz, *Neue Farbenreaktionen einiger Alkaloide.* Der Vf. schlägt vor, die von LIEBERMANN angegebene Farbenreaktion der Kalischmelze bei Alkaloiduntersuchungen zu verwenden. Die Ausführung dieser Reaktionen geschieht am besten auf einem Porzellantiegeldeckel, dessen Porzellanöse abgekniffen ist. Ein Stück reines Ätzkali soll mit wenig Wasser so erhitzt werden, daſs die erhaltene Masse im siedenden Wasserbade völlig flüssig ist und erst bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Von der verflüssigten Masse werden mittels eines Glasstabes Tropfen auf mehrere Tiegeldeckel übertragen, auf welche die die Alkaloide enthaltenden Substanzen in konzentrierter alkoholischer Lösung gebracht werden. Zweckmäſsig wird der Deckel mit Kali vor dem Zumischen dieser Lösung etwas erwärmt, damit der Alkohol rascher verdunsten kann.

Kali und zu untersuchende Lösung gemischt und vorsichtig erhitzt, geben folgende Erscheinungen:

Chinin. $^1/_2$ mg färbt die Kalischmelze grasgrün, wobei ein intensiver, sehr angenehmer, aromatischer (Spiraea-) Geruch auftritt, der für Chinin charakteristisch ist.

Chinidin. 1 mg färbt die Schmelze intensiv grasgrün, beim weiteren Erhitzen mehr gelb, schlieſslich bräunlich (noch bei $^1/_2$ mg tritt deutliche grasgrüne Färbung der Schmelze auf).

Cinchonin. 1 mg färbt die Spitzen des erstarrten Kalis erst rotbraun bis violettblau, die Ränder grau; später färbt sich das Kali blaugrün unter Entwickelung eines stechenden Geruches. Die Reaktion ist noch bei $^1/_2$ mg deutlich.

Cinchonidin. 1 mg färbt die Schmelze bräunlichrot, sodann, von den Rändern anfangend, blau; $^1/_2$ mg färbt noch vorübergehend, aber deutlich blau, schliefslich grau. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 29; Rep. anal. Chem. **6.** 96—97.)

G. Vulpius, *Zur Prüfung des Mandelöles.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 59—64.)

Carl Rosenthal, *Über den chemischen Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff im Harn.* Die Methoden, welche Vf. prüfte, sind die HELLER'sche und die von STRUVE angegebene Tanninfällung.

Die HELLER'sche Probe — Erwärmen des Harns mit Natronlauge: bei Gegenwart von Blutfarbstoff ist der am Boden des Reagensglases allmählich sich ansammelnde Niederschlag blutrot gefärbt — ergab bei einem Zusatz von 1 ccm Blut zu 1 l normalen Harns (= ca. 0,125 Hämoglobin im Liter Harn) noch ein unzweifelhaftes Resultat, dasselbe war bei der halb so starken Konzentration, 0,5 ccm Blut = 0,06 Hämoglobin auf 1 l Harn unsicher. Vf. stellte Versuche an, ob sich nicht die äufsert feine Häminprobe mit der HELLER'schen Probe verbinden liefse. Bei Zusatz von 0,5 Blut zu 100 ccm Harn traten die Häminkrystalle regelmäfsig auf, einige Male gleich nach einmaliger Behandlung mit Eisessig, häufiger jedoch nach mehrmaliger Behandlung. Es war zu konstatieren, dafs ein Zusatz von Kochsalz nicht unbedingt erforderlich ist. Bei Zusatz von weniger Blut als 0,5:1000 bis 0,25:1000 waren die Resultate sehr schwankend, einigemale gelang die Darstellung, anderemale nicht. Öfters wurde auch der Phosphatniederschlag, welcher durch Glaswolle filtriert worden war, mit Eisessig behandelt. Die Resultate waren dieselben. Weiterhin wurde der Versuch gemacht, ob sich vielleicht der Eisengehalt des Hämatins in dem Phosphatniederschlage zum Nachweis verwerten liefse, jedoch zeigte es sich in Kontrollversuchen, dafs auch bei normalem Harn eine schwache Eisenreaktion erhalten wurde.

STRUVE empfiehlt zur Ausfällung des Blutfarbstoffes Tannin und Darstellung von Hämin aus den Fällungen. Diese Reaktion trat ziemlich sicher ein, wenn Mischungen von Blut mit normalem Harn verwendet wurden, war aber unsicher bei Verwendung von stark eiweifshaltigem Harn. Recht günstige Resultate wurden aber mit dem Nachweis des Eisens in den durch Tannin erhaltenen und dann veraschten Niederschlägen, selbst bei stark eiweifshaltigen Harnen gewonnen, so dafs dieser Nachweis in der That als ein recht brauchbarer bezeichnet werden kann. (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. **103.** 516—521; Chemisches Laboratorium des patholog. Instit. Berlin.)

E. Salkowski, *Über ein neues Verfahren zum Nachweis der Oxalsäure im Harn.* Der bei der NEUBAUER'schen Methode erhaltene Alkoholniederschlag enthält, wie Vf. gefunden, regelmäfsig neben den Chloriden, schwefelsauren Kalk und Uraten, welche die Hauptbestandteile ausmachen, auch oxalsauren Kalk — eine auffällige Erscheinung, in Anbetracht dessen, dafs der Harn vorher mit Kalkhydrat und Chlorcalcium ausgefällt wird. Um den oxalsauren Kalk in diesem Niederschlage nachzuweisen, verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen:

Der Niederschlag wird einigemal mit 80prozentigem Alkohol, dann noch einigemal mit kleinen Quantitäten heifsen Wassers gewaschen, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung sofort mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Nach 24 Stunden, oder auch schon früher, findet man den oxalsauren Kalk als weifsen Beschlag an den Wänden, namentlich aber am Boden des Gefäfses ausgeschieden. Auf dem Objektträger, unter dem Deckglas, erscheint diese Ausscheidung der Regel nach als glitzerndes Krystallpulver, welches beim Schräghalten des Objektträgers sich in lebhafte rollende Bewegung setzt.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt sich der Niederschlag als ausschliefslich aus wohlgebildeten Krystallen bestehend und zwar teils in Quadratoktaëdern, teils in den von FESER und FRIEDBERGER (MALY's Jahresber. f. Tierchemie 1874. 231) beschriebenen Krystallformen. Die Unlöslichkeit in Essigsäure, die Löslichkeit in Salzsäure, die Wiederausfällung bei Ammoniakzusatz (anfangs in amorpher, später oktaëdrischer Form) schützen vor Verwechslungen mit irgend welchen anderen Substanzen. Mitunter ist die Krystallform keine so ausgebildete, oder die Krystalle sind so klein, dafs man erst bei sehr starken Vergröfserungen sich von ihrer krystallinischen Beschaffenheit überzeugen kann, doch ist dieser Fall der seltenere, wenn man genau nach Vorschrift verfährt. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 120—22.)

E. Salkowski, *Zur Knop-Hüfner'schen Methode der Harnstoffbestimmung.* Nach F. A. FALK (PLÜGER's Archiv **26.** 39) kann man aus Harnstofflösungen die theoretische Menge bis auf einen verschwindenden Bruchteil erhalten, wenn man 1. eine starke Bromlauge anwendet (45 ccm Brom im Liter) und 2. mit grofser Sorgfalt arbeitet, d. h. vornehmlich der Reaktion mindestens eine halbe Stunde oder noch länger zum Ablauf

gönnt. Dadurch wird aber die Methode weniger handlich, und auch selbst bei so langem Warten ist immer ein gewisser willkürlicher Abschlufs der Beobachtung nicht abzuleugnen.

Man kann nun die Beobachtungszeit sehr erheblich abkürzen, wenn man die Bromlauge auf die Harnstofflösung oder den Harn *in der Wärme* einwirken läfst. Vf. benutzt hierzu schon seit einigen Jahren den einfachen Apparat, welcher auch zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser als Stickoxyd nach SCHULZE-TIEMANN dient. Der Harn wird auf das 5—10fache verdünnt, dann etwa 25 ccm, entsprechend 5, resp. 2,5 ccm Harn mit der Pipette abgemessen, in den Kolben gebracht, das gleiche Volum Wasser und 2 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt, der Kautschukstöpsel, welcher die Röhrenleitungen trägt, aufgesetzt, das Gasableitungsrohr geschlossen und zum beginnenden Sieden erhitzt, so dafs der Dampf durch des Steigrohr zu entweichen beginnt; nunmehr entfernt man die Flamme, läfst durch das Steigrohr so viel heifses Wasser einströmen, bis dasselbe völlig gefüllt, resp. noch etwas Wasser nachgeströmt ist. Alsdann öffnet man die Klemme des Gasableitungsrohrs, kocht, bis der Kolben völlig luftleer ist, schliefst die Klemme, wartet einige Augenblicke und läfst dann durch das Steigrohr eine ansehnliche Quantität starke Bromlauge in den Kolben strömen, welche die schwach saure Flüssigkeit sofort alkalisiert, schliefst die Klemme des Steigrohrs wieder und erhitzt bei geschlossenem Kolben zum Sieden, bis sich ein minimaler Überdruck in demselben bemerkbar macht: giebt man nun den Kautschukschlauch des Ableitungsrohres frei, so strömt in wenigen Augenblicken fast die ganze Quantität Stickstoff in die Mefsröhre; was nacher noch bei langem Kochen davon in die Mefsröhre übertritt, ist so gering, dafs es bei diesen Bestimmungen, die doch nicht die äufserste Genauigkeit erstreben, ruhig vernachlässigt werden kann, übrigens ist auch die Mühe nicht viel gröfser, wenn man noch einige Zeit kocht, um die letzten Spuren auszutreiben.

Eine Verflüchtigung von Ammoniak beim Kochen des angesäuerten Harns findet, wie sich Vf. durch besondere Destillationsversuche überzeugt hat, nicht in bestimmbaren Mengen statt. Besondere Kontrollversuche mit abgewogenen Quantitäten Harnstoff anzustellen, wurde für entbehrlich gehalten, da das Prinzip der Methode ja hinreichend erwiesen ist: Doppelbestimmungen differieren nie mehr, wie um $^1/_{10}$ ccm Gas.

Eine weitere sehr vorteilhafte Anwendung findet das Verfahren, wenn es sich darum handelt, in stark verunreinigten Wässern, für welche die kolorimetrische Methode nicht mehr ausreicht, den Ammoniakgehalt, resp. die Summe von Ammonsalzen und organisch gebundenen Stickstoff zu betimmen; auch hierzu verwendet Vf. das Verfahren schon seit einigen Jahren. Bei starker Verunreinigung des Wassers kann man direkt 100 ccm nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Kolben einkochen etc. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 111—113.)

E. Salkowski, *Über die Neubauer'sche Methode zur Bestimmung des Kreatinins im Harn.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 113—120.)

8. Technische Chemie.

P. Schoop, *Über die Fabrikation der Arsensäure.* (Pol. Journ. **259.** 327—31.)

R. Tittelbach, *Paraffinum liquidum et solidum.* Preisarbeit der MEURER-Stiftung. Zur Geschichte verschiedener Vaseline- und Paraffinsorten. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 65—80.)

G. Lunge, *Einwirkung von gewissen Säuren, Alkalien und Salzlösungen auf einige der in der Technik am meisten verwendeten Metalle.* Vf. hat durch mehrere seiner Schüler (P. FLURY, N. GERSTER, L. WEIBEL und C. WERNLE) eine grofse Anzahl von Versuchen über das in der Überschrift genannte Kapitel anstellen lassen; in allen Fällen wurde dabei bei Luftabschlufs gearbeitet, d. h. so, dafs während der Versuche bei gewöhnlicher Temperatur gar keine und bei höheren Temperaturen jedenfalls nur sehr unbedeutende Mengen von Luft zutreten konnten. Eine absolute Fernhaltung dieser geringen Menge schien um so weniger geboten, als ja im grofsen eine solche Bedingung kaum je erfüllt werden kann. Die erlangten Resultate haben im wesentlichen nur den Sinn von Vergleichungswerten. Die Versuche sollten eigentlich noch nach verschiedener Richtung, d. h. für verschiedene Konzentrationen, Temperaturen, Einwirkungszeiten ausgedehnt werden, um ein vollständiges Bild darzubieten; doch glaubt Vf., dafs das von ihm Mitgeteilte schon in der vorliegenden Form für den Techniker von grofsem Interesse sein dürfte.

I. Wirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Gufseisen (N. GERSTER). Untersucht wurde die Einwirkung der in der Tabelle aufgeführten Schwefelsäure auf acht verschiedene Sorten Gufseisen, aus welchen genau abgedrehte Cylinderchen von 1 cm Durchmesser und 2 cm Länge hergestellt worden waren, so dafs die der Einwirkung ausgesetzte

Oberfläche stets die gleiche (= 7,859 cm) war. Die Reaktion wurde in Kölbchen vorgenommen, welche mit Kautschukventil versehen waren, um die gleichzeitige Einwirkung der Luft auszuschließen; nur für die beim Siedepunkt (295° für Säuren von 66° B., 200° für 60° B, 147° für Säure von 50° B) vorgenommenen Versuche konnte und mußte der Verschluß des Kolbens fortfallen. Die angewendeten Eisensorten waren: Nr. I Mischung von weißem und grauem Holzkohlenroheisen im Cupolofen geschmolzen. — Nr. II. Dieselbe, aber sehr kalt gegossen. — Nr. III. Gewöhnlicher Maschinenguß, enthaltend einen Zusatz von $^1/_3$ Brucheisen. — Nr. IV. Hartguß (Spezialmischung der Firma). — Nr. V. 150 Clarence Nr. 3, 200 Hayenge Nr. 3, 150 Eisenguß. — Nr. VI. 200 Clarence Nr. 3, 75 Hayenge Nr. 3, 225 Eisenguß. — Nr. VII. 200 Harrington Nr. 4, 200 Coltness Nr. 1, 100 Eisenguß. — Nr. VIII. Coltness Nr. 1 rein. (Clarence ist nordenglisches Eisen aus dem Distrikte Middlesborough, Coltness schottisches, Harrington cumberländisches Hämatiteisen, Hayenge lothringisches.)

Die der Säure ausgesetzt gewesenen Cylinder wurden nach dem Versuche sofort vollständig abgespült, gut abgewischt und im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Der Verlust von Gußeisen in Gewichtsprozenten bei einstündiger Einwirkung von Schwefelsäure und bei den nachstehenden Temperaturen betrug:

Nr. der Eisensorte	a. Reine Säure 66°B.			b. Reine Säure 60°B.			c. Reine Säure 50°B.			d. Handelssäure von 66° B.		e. 60°C	f. 50°C	g. Säure 66°B. versetzt mit Natriumsulfit 295°C.
	20°C	100°C	295°C	20°C	100°C	200°C	20°C	100°C	147°C	100°C	295°C	200°C	147°C	
I.	0,016	0,096	0,075	0,018	0,156	1,539	0,015	0,265	1,107					
II.	0,028	0,099	0,103	0,016	0,160	1,581	0,026	0,277	1,083	0,094	0,139	2,017	1,114	0,107
III.	0,021	0,084	0,046	0,016	0,125	2,551	0,025	0,324	2,053					
IV.	0,017	0,082	0,096	0,019	0,154	1,551	0,027	0,236	1,325	0,069	0,124	2,007	1,368	0,107
V.	0,023	0,117	0,131	0,016	0,158	2,229	0,027	0,320	1,667	0,102	0,156	2,248	1,671	1,106
VI.	0,020	0,103	0,131	0,019	0,146	2,082	0,022	0,314	1,615	0,074	0,152	2,645	1,981	0,136
VII.	0,021	0,080	0,175	0,025	0,148	2,595	0,027	0,343	1,715					
VIII.	0,025	0,100	0,133	0,017	0,149	2,639	0,037	0,323	1,952					
Mitt.	0,021	0,095	0,113	0,081	0,149	2,096	0,026	0,300	1,564	0,085	0,143	2,229	1,533	0,109

Aus diesen Zahlen kann man folgende Schlüsse ziehen: Bei **gewöhnlicher Temperatur** (und Luftabschluß) ist die Einwirkung aller untersuchten Säuren auf alle Gußeisenmischungen sehr unbedeutend, und sind irgend erhebliche Unterschiede gar nicht wahrzunehmen. Beim Siedepunkte des Wassers ist der Angriff schon bedeutend stärker, und zwar zeigt es sich ganz durchgängig, daß die 66grädige Säure den geringsten Angriff verursacht, die 60grädige aber das Gußeisen um etwa das Eineinhalbfache, und die 50grädige dasselbe um das Dreifache von der 66grädigen Säure angreift. Weitaus stärkere Unterschiede treten aber nun beim Siedepunkte hervor. Während die 66grädige Säure bei 295° das Gußeisen nur ganz unbedeutend mehr als bei 100° angreift und selbst die (etwas Stickstoffsäuren enthaltende) Handelssäure, wenn auch merklich, doch nicht erheblich stärker als die reine Säure oder die etwas schweflige Säure enthaltende wirkt, so findet man, daß die 60grädige Säure bei ihrem Siedepunkte (200°) um das Zehn- bis Zwanzigfache (im Durchschnitt um das Vierzehnfache) stärker als bei 100° wirkt (und im Durchschnitt um das Zwanzigfache stärker, als die 66grädige bei 295°. Die Handelssäure von 60° B. wirkt in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen ganz ebenso stark, wie die reine Säure von derselben Grädigkeit. Die 50grädige Säure, welche bei 100° doppelt so stark, wie die 60grädige wirkt, greift das Eisen bei ihrem Siedepunkte, also 147°, merklich weniger als die 60grädige bei deren Siedepunkte, 200°, an, nämlich etwa nur dreiviertelmal soviel, aber immer noch vierzehnmal soviel als die 66grädige Säure bei 295°. Ein Unterschied zwischen reiner und Handelssäure ist bei 50° B. gar nicht zu spüren.

Was die *einzelnen Eisenmischungen* betrifft, so verschwinden deren Unterschiede gegenüber der 66grädigen Säure in allen Fällen und gegenüber den schwächeren Säuren

bei 20° und 100° C. Dagegen zeigt es sich beim Siedepunkte der schwächeren Säuren deutlich, dafs *Holzkohlenroheisen* und *Hartgufs* recht merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen werden. Ein Unterschied zwischen heifsem und kaltem Eisengufs ist dabei nicht zu bemerken. Bei allen übrigen Sorten, resp. Mischungen sind die Verhältnisse etwas komplizierter, so dafs bestimmte Unterschiede sich nicht so leicht aufstellen lassen; am stärksten ist jedenfalls der Angriff auf das schottische Roheisen (Nr. 8) und die Mischung von diesem mit Hämatitroheisen (Nr. 7).

II. Wirkung von Schwefelsäuremonohydrat auf verschiedene Metalle (L. Weibel). Das beinahe ganz reine Schwefelsäurehydrat mit ca. 90¾ p. c. H_2SO_4, wie es in Griesheim nach dem Ausfrierverfahren des Vfs. dargestellt wird, ist bis jetzt noch nicht genauer in bezug auf seine Wirkung auf Metalle untersucht worden. Die damit angestellten Versuche führten zu den nachstehenden Resultaten, welche die Mittel je zweier Bestimmungen sind und die Gewichtsverluste in Prozenten des Metallgewichtes, reduziert auf gleiche Oberflächen, bedeuten.

Metall	Gewichtsverlust in Prozenten		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdezimeter	
	6 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.	6 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.
Gufseisen . . .	0,041	0,071	0,062	0,105
Schmiedeeisen . . .	0,175	0,313	0,056	0,095
Kupfer	2,63	[1]	1,115	[1]
Blei	3,48	3,65	1,790	1,847

Es wirkt das Schwefelsäuremonohydrat auf Gufs- und Schmiedeeisen bei gewöhnlicher Temperatur und 100° sehr wenig ein, wenn *die Luft ausgeschlossen ist;* ein merklicher Unterschied zwischen dem Monohydrat und der gewöhnlichen 66grädigen Säure ist in dieser Beziehung nicht vorhanden. Kupfer und Blei werden dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen. Bei 100° leidet das Blei kaum mehr als bei 20°, während das Kupfer schon in heftige Reaktion mit SO_2-Entwicklung eintritt. Als am meisten mafsgebend dürfen wir den Oberflächenangriff, z. B. den Gewichtsverlust pro Quadratdezimeter, ansehen.

III. *Einwirkung von gesättigten Chlornatrium- und Chlorammoniumlösungen auf Metalle.* (L. Weibel.) Die Resultate waren folgende:

a. Chlornatrium.

Metall	Gewichtsverlust in Prozenten		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdezimeter	
	8 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.	8 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.
Gufseisen . . .	0,021	0,008	0,033	0,011
Schmiedeeisen . . .	0,050	0,019	0,016	0,006
Kupfer	0,015	0,008	0,006	0,004
Blei	0,019	0,029	0,010	0,015

[1] Der Angriff auf Kupfer bei 100° war so stark, dafs keine genaue Bestimmung des Verlustes möglich war.

b. Chlorammonium.

Metall	Gewichtsverlust in Prozenten		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdezimeter	
	8 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.	8 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.
Gufseisen . . .	0,046	0,049	0,067	0,072
Schmiedeeisen . . .	0,165	0,213	0,054	0,068
Kalk	0,690	0,031	0,303	0,013
Blei	0,282	0,095	0,142	0,050

IV. Einwirkung von Natronlauge, Schwefelnatrium und Natriumsulfat auf Metalle (P. Flury und C. Wernle). Diese Versuche hatten vor allem den Zweck, zu untersuchen, was bei der Darstellung und Anwendung von kaustischer Soda im grofsen das wesentlich angreifende Agens ist. Die Schwefelnatriumlösung enthielt 4,4 g Na_2S im Liter für die Versuche mit Eisen und 3,35 g N_2S im Liter für diejenigen mit Kupfer und Blei. Nach der Einwirkung der Natronlauge zeigte sich die Eisenoberfläche stets ganz blank, und eine Ausscheidung von Eisenhydroxyd fand nicht statt. Bei Natriumsulfatlösung war dis Eisenoberfläche oxydiert, bei Schwefelnatrium wurde sie schwarz. Der Gewichtsverlust zeigt hier durchaus nicht den ganzen Betrag des Angriffs, und wurde daher zur besseren Einsicht in den Vorgang das in Lösung gegangene Eisen analytisch bestimmt, was freilich das anhaftende FeS auch noch nicht berücksichtigen kann. Auch bei Kupfer und Blei zeigte sich nach Einwirkung des Schwefelnatriums die Oberfläche des Metalls mit Schwefelmetall bedeckt. Die in folgenden Tabellen aufgeführten Zahlen sind die Mittel aus zwei Versuchen und bedeuten den Gewichtsverlust des Metalls in Gramm pro Quadratdezimeter seiner Oberfläche; bei Na_2S ist dies aus dem Eisengehalte der Lösung berechnet.

A. Natronlauge, enthaltend im Liter:

Metall	102,5 g		205 g		510 g	
	7 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	7 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	7 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gufseisen . .	0,0006	0,0006	0,0006	0,0032	0,0025	0,0178
Schmiedeeisen .	0,0077	0,0006	0,0090	0,0025	0,0080	0,0038
Kupfer . .	0,0024	0,0192	0,0189	0,0159	0,0172	0,0172
Blei . . .	0,2957	0,1489	0,0560	0,0375	0,0304	0,0333

B. Schwefelnatrium und Natriumsulfat.

Metall	4,4, resp. 3,35 g Na_2S pro Liter		100 g Na_2SO_4 pro Liter	
	7 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.	7 Tage bei 20° C.	2 Stunden bei 100° C.
Gufseisen . . .	0,971	0,784	0,0101	0,0318
Schmiedeeisen . .	0,371	0,227	0,0515	0,0028
Kupfer	0,6217	?	0,0059	0,0012
Blei	0,0082	0,0170	0,0076	0,0058

(Chem. Ind. **9**. 47—50. Nov. 1885. Febr.)

Kleine Mitteilungen.

Wasserdichtmachen von Papier. 1. Nach David Blackburn. Das Verfahren erhebt den Anspruch, billig und leicht ausführbar zu sein. Eine Mischung von Leim, Seife, Mehl, Salz und Wasser wird in folgender Weise hergestellt. Man nehme zwei Gallonen (1 Gallone = $4^1/_2$ l) weiches (kalkfreies) Wasser und erhitze es bis zum Sieden, füge dann dreiviertel engl. Pfund Leim, und wenn derselbe zergangen, $^1/_2$ Pfund gute Schmierseife zu, sowie 1 Pfund Mehl und $^1/_4$ Pfund Salz, und lasse das Ganze lange genug kochen, um eine innige Mischung der Bestandteile zu ermöglichen. Nach gutem Umrühren füllt man die Mischung warm auf Flaschen. Zum Gebrauche erwärme man die Mischung bis zur Leichtflüssigkeit und trage sie mit einem Pinsel auf beide Seiten des zu imprägnierenden Stoffes, z. B. Papier, auf. Ein vorheriges Waschen desselben mit Alaunwasser empfiehlt sich. (Am. Pat.)

2. Nach Frank S. Mitchele. Man verseife eine Oleïn-, Stearin-, Margarin- oder Palmitinsäure durch ein Alkali unter genügendem Wasserzusatz. Der Zusatz erfolgt so lange, bis keine überschüssige Säure mehr vorhanden. Der Verseifung folgt ein Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder einem anderen Aluminiumsalz. Die Mischung wird darauf so lange erhitzt, bis die entstehende Verbindung des Alauns mit der Fettseife sich vom Wasser trennt, welches abgegossen wird. Nach mehrmaligem Waschen der unlöslichen Verbindung wird dieselbe durch eine nochmalige Verseifung mittels Wasser und Alkalien soweit löslich gemacht, daſs das Papier etc. vollständig damit getränkt werden kann. Nach dem Trocknen bringt man das getränkte Papier in ein Bad von Metallsalzen, am besten auch Alaun, was die Verbindung wieder unlöslich macht. Durch dieses Verfahren wird das Papier nicht allein an der Oberfläche, sondern in der Faser wasserdicht gemacht und verliert weder seine Biegsamkeit, noch wird es hart und zerbrechlich. (Amer. Pat.)

Mangankupfer, von Carnot. Der Vf. berichtet, daſs eine kleine Quantität von metallischem Mangan, mittels einer Legierung aus 75 p. c. Kupfer und 25 p. c. Mangan dem Kupfer zugesetzt, die Bildung von Kupferoxydul verhütet, welches die Ursache der Entstehung löslicher Kupfersalze ist und damit die Corrosion der zum Belegen der Schiffe verwendeten Kupferbleche beschleunigt. Durch dieses Verfahren wird die Dauerhaftigkeit des Kupfers, welches der Einwirkung von Seewasser ausgesetzt ist, erheblich vermehrt. (Iron **26.** Nr. 657; Berg- und H.-Ztg. **44.** 489.)

Inhalt: Blackburn, D., Wasserdichtmachen von Papier 256. — Carnot, Mangankupfer 256. — Hamberg, A., Chemie des Meerwassers 243. — Jones, C. W. T., Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten 248. — Kroupa, G., Nachweis von Quecksilber 250. — Laube, G., Bestimmung von Chlornatrium 246. — Lenz, W., Farbenreaktionen von Alkaloiden 250. — Lunge, G., Einwirkung von Säuren auf Metalle 252. — Marquardt, L., Bestimmung des Zinks in der Zinkasche 249. — Moser, H., Neues Lötrohrreagens 243. — Olberg, G., Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung 244. — Pflüger, E., und Fr. Schenk, Titration des Harnstoffes 248. — Pollacci, Superoxyde als Oxydationsmittel 241. — Reichardt, E., Schwefelwasser von Langensalza 243. — Reinhardt, C., Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette 250. — Reissmann, A., Kohlensaures Ammoniak des Handels 242. — Rosenthal, C., Chem. Nachweis von Blutfarbstoff im Harn 251. — Rousseau, G., Manganite der alkalischen Erden 241. — Salkowski, E., Schwefelbestimmung 245; Harnstoffbestimmung 251; Oxalsäurebestimmung im Harn 251; Kreatininbestimmung im Harn 252. — Schoop, P., Fabrikation der Arsensäure 252. — Tittelbach, R., Paraffinum liquidum et solidum 252. — Vignal, H., Bestimmung des Chroms 246. — Vulpius, G., Prüfung von Mandelöl 251. — Welch, J. C., Eisenerze 243. — Weller, A., Nachweis von Brom in Alkaloiden 245. — Winkler, Cl., Germanium 242.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

R. Arendt, Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz in Königsberg i. Pr., Sackheimer Hintergasse 27. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Geschichte der Schulbücherfabrikation. Preis 0,50 Mk. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 15. **Chemisches Central-Blatt.** 14. April 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Adolphe Renard, *Über die Elektrolyse der Salze. Einfluſs der Temperatur.* Die Versuche wurden mit Löeungen ausgeführt, welche in 100 Teilen $\frac{2}{10\,000}$ bis $\frac{64}{10\,000}$ Atom Metall enthielten. Die konstanten Versuchsbedingungen waren folgende: Oberfläche der Elektroden 226 qmm; Entfernung der Elektroden 20 mm; elektromotorische Kraft des Stromes 3,65 Volt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate in Milligrammen angegeben und beziehen sich auf die Dauer einer Stunde.

		Temperaturen			
	Konzentration	10°	30°	50°	K
$Cu(NO_3)_2$	2	5,0	8,3	12,0	0,056
	4	9,5	16,0	22,5	0,052
	16	40,3	61,0	80,0	0,032
	64	144,0	194,0	246,0	0,021
$CdCl_2$	2	9,0	14,8	21,0	0,051
	4	18,0	29,3	42,0	0,054
	16	58,5	86,0	112,0	0,029
	64	150,0	214,0	276,0	0,026
$CdSO_4$	2	8,7	14,7	20,5	0,051
	4	17,4	29,0	40,5	0,049
	16	58,3	78,8	97,0	0,019
	64	158,0	204,0	248,0	0,016
$ZnSO_4$	2	5,0	8,5	12,0	0,051
	4	9,8	16,8	24,0	0,057
	16	30,4	46,0	62,0	0,035
	64	—	128,0	168,0	0,029
$(NO_3Ag)_2$	2	17,0	28,4	40,0	0,051
	4	34,0	59,0	80,0	0,049
	16	132,0	223,0	315,0	0,053
$CuSO_4$	2	4,6	8,3	11,0	0,050
	4	9,6	16,0	21,5	0,043
$Zn(NO_3)_2$	2	5,4	9,0	13,0	0,056
	4	10,5	18,0	25,5	0,055

Hieraus ergiebt sich folgendes:

In verdünnten Lösungen nimmt die Menge des gefällten Metalles proportional mit der Temperatur zu nach der Formel:

$$P_t = P_0\ (1 + Kt)$$

worin K zunimmt in dem Maſse, wie die Konzentration abnimmt. Wenn die Lösungen hinreichend verdünnt sind, so daſs die Menge des abgeschiedenen Metalles bei ein und

derselben Temperatur proportional mit der Konzentration ist, so erreicht K den Maximalwert in der Nähe von 0,052.

Einfluſs des Elektrodenabstandes. Die Versuche wurden bei 10° mit Lösungen ausgeführt, welche in 100 Tln. $^{32}/_{10000}$ Atom Metall enthielten.

In der folgenden Tabelle bedeutet r das Verhältnis des gefällten Metalles, wenn man successive die Entfernung der Elektroden verdoppelt; Zeitdauer eine Stunde.

Entfernung der Elektroden	$Cu(NO_3)_2$	r	$CuSO_4$	r	$(NO_3Ag)_2$	r
1 cm	92		52		336	
		1,21		1,20		1,20
2 „	76		43		280	
		1,25		1,26		1,20
4 „	60,5		34		232	
		1,21		1,21		1,28
8 „	50		28		180	
		1,20		1,27		1,24
16 „	41,5		22		144	
		1,29		1,29		1,28
32 „	32		17		112	
Mittel		1,23		1,24		1,24.

Die Menge des gefällten Metalles nimmt also bei fortgesetzter Verdoppelung des Elektrodenabstandes nach einer geometrischen Reihe mit dem Exponenten $r = 1,237$ ab. Für Entfernungen von mehr als 32 cm gilt das Gesetz nicht mehr, indem dann r sehr rasch wächst.

Einfluſs der Gröſse der Elektroden. Der Versuch wurde bei 10° ausgeführt, und zwar mit Lösungen von Kupfersulfat und Nitrat, welche in 100 Tln. $^{32}/_{10000}$ Atom Metall enthielten. Die Elektroden bestanden aus Kupferscheiben von 10, 20 und 30 cm Durchmesser, welche in einer Entfernung von 2 cm einander gegenüberstanden. Aus den Versuchsresultaten ergiebt sich, daſs, wenn die Elektroden gleich sind, die Mengen des gefällten Metalles im geraden Verhältnisse zum Durchmesser der Scheiben stehen, sich also wie die Quadratwurzeln aus den Oberflächen derselben verhalten. (C. r. **102.** 361—62. [15.*] Februar.)

J. M. Eder, *Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspektrum und spektroskopische Messungen über den Zusammenhang der Absorption und der photographischen Sensibilisierung.* (Forts. von **85.** 194.) Die neuen Untersuchungen, die der Vf. in dieser neuen Abhandlung beschreibt, zusammengehalten mit den früheren, haben folgendes Resultat ergeben.

1. Weder das Absorptionsspektrum der alkoholischen, noch der wässerigen Lösung des Farbstoffes oder der trockenen gefärbten Gelatinefolie fällt mit der Lage des photographischen Sensibilisierungsmaximums auf gefärbter Bromsilbergelatine zusammen. Dies ist ein neuer Beweis dieser schon früher als gültig angenommenen Thatsache.

2. Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Rot zu, als das Absorptionsmaximum irgend einer der untersuchten Lösungen.

3. Die Dichte des Bromsilbers ($d = 6,353$) ist gegenüber jener der Gelatine ($d = 1,326$) so groſs, daſs man wohl die gröſsere Dichte des brechenden Mittels als Grund dieser Verschiebung ansehen kann. Obschon das „Kundt'sche Gesetz" sehr viele Ausnahmen zeigt,[1] so ist doch in diesen speziellen Fällen eine groſse Regelmäſsigkeit vorhanden.

4. Die Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes (in Gelatine) und des Sensibilisierungsmaximums auf gefärbtem Bromsilber im Spektrum differiert im Mittel ziemlich regelmäſsig um 30 Milliontelmillimeter Wellenlänge. Das heiſst: Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber an der durch den Farbstoff sensibilisierten Stelle photographisch am meisten zersetzten, besitzen im Mittel eine um 30 Milliontelmillimeter kürzere Wellenlänge als jene, welche von der gefärbten Gelatine (ohne Bromsilber) absorbiert werden.

5. Das Absorptionsspektrum von mit Eosin gefärbtem Bromsilber und das Maximum der photographischen sensibilisierenden Wirkung von Eosin auf Bromsilber decken sich völlig; das heiſst: Jene Lichtstrahlen, welche vom eosinhältigen Bromsilber absorbiert werden, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das gefärbte Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt.

6. Abweichungen von dem Absorptionsspektrum gefärbter Gelatinefolien von dem photographischen Spektrumbild auf dem ebenso gefärbten Bromsilber dürfen als keine Ausnahmen von dem „Absorptionsprinzip" betrachtet werden, denn das Absorptionsspektrum eines gefärbten Mediums gestattet niemals einen sicheren Schluſs auf das Absorptionsspektrum eines anderen ebenso gefärbten Mediums.

[1] Z. B. bei wässerigen und alkoholischen Lösungen und in vielen anderen Fällen, wie H. W. Vogel zeigte.

Teilt man Farbstoffe, welche sensibilisieren, in mehrere Gruppen (wie MESSERSCHMITT empfahl), so ergiebt sich folgende Übersicht:

1. Farbstoffe, welche das Spektrum vom Violett her allmählich fortschreitend absorbieren, und deren sensibilisierende Wirkung sich ohne Maximum eng an die gewöhnliche photographische Wirkung anschliefst.[1] Hierher gehören: Lösliches Berlinerblau, Poirrierblau, Anilinblau, Chrysanilin, verschiedene Ponceauarten, Curcuma, Neutralviolett, Chrysolin, Diazoamidobenzol, Jasmin, Säureorange, mitunter Neutralblau u. a. Ferner erscheinen bei manchen der sub 2 erwähnten Farbstoffe bei gewissen Konzentrationsgraden und Belichtungszeiten die Maxima der Sensibilisierung so schwach, dafs sie kaum oder gar nicht mehr kenntlich sind.

2. Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen im Spektrum und ein entsprechend nach Rot zu verschobenes Sensibilisierungsmaximum zeigen. Hierher gehören insbesondere die Eosinfarben, Cyanosin, Methylerythrin, Phloxin, Rose bengal, Anilinrot, Naphtalinrot, Cyanin, Resorcinblau, Corallin, Bleu Coupier, Safranin, Methylviolett, Säureviolett, Methylgrün, Säuregrün, manche Ponceauarten u. a.

Bei vielen dieser Farbstoffe wird das Sensibilisierungsmaximum und das gewöhnliche photographische Spektrumbild auf Bromsilber durch eine zusammenhängende gleichmäfsige photographische Wirkung verbunden. Am auffallendsten ist dies bei Methylviolett, Anilinrot, einigen violetten Farbstoffen aus Säurefuchsin, insbesondere aber beim Neutralviolett, Naphtolblau und Neutralblau der Fall.

Das mit Naphtolblau oder Neutralblau gefärbte Bromsilber (in Form von Bromsilber-Gelatineplatten) besitzt von allen bis jetzt bekannten photographischen Präparaten die gröfste qualitative Empfindlichkeit für Licht von verschiedener Wellenlänge; die Lichtempfindlichkeit erstreckt sich von 360 bis 760 Milliontelmillimeter Wellenlänge ohne Unterbrechung. Diese vom Vf. entdeckte Art der Sensibilisierung des Bromsilbers ist am geeignetsten zur Photographie der weniger brechbaren Lichtstrahlen (vom äufsersten Rot angefangen); eignet sich jedoch auch sehr gut zur Photographie am blauen Ende des Spektrums, sowie von Ultraviolett. Diesem Körper kommt also eine qualitative Lichtempfindlichkeit zu, welche nicht nur die Farbenempfindlichkeit der Netzhaut des menschlichen Auges in sich schliefst, sondern auch noch das Ultraviolett umfafst.

Ein Teil der vom Vf. entdeckten Sensibilisatoren dürfte entweder für sich allein oder mit Eosin etc. gemischt für die „orthochromatische Photographie" verwendbar sein, wofür in der vorliegenden Abhandlung die nötigen Anhaltspunkte gegeben sind.

Im allgemeinen wird also durch die vorliegenden Untersuchungen, die zuerst von Prof. FR. VOGEL aufgestellte Absorptionstheorie unter Berücksichtigung der Ergänzungen des Vf. als vollständig richtig erwiesen. Fafst man alles zusammen, so ergiebt sich folgendes Gesetz für die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber:

Viele Farbstoffe wirken auf Bromsilber (oder AgCl) sensibilisierend, wobei die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges Licht durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe gegen das Licht bestimmt wird. Diejenigen Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber absorbiert, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie die, für welche das sensibilisierte (gefärbte) Bromilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption giebt ein ebensolches bei der Sensibilisierung. Durch gewisse Farbstoffe (z. B. Naptholblau) kann die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für die Lichtstrahlen von längerer Wellenlänge so gesteigert werden, dafs sie vom äufsersten Rot sich ohne Unterbrechung durch das ganze Spektrum bis weit ins Ultraviolett erstreckt. (Monh. **6.** 927—53. Wien, Staatsgewerbeschule.)

Olberg, *Forcierter Kühler mit Gasfänger.* Dieser Apparat (s. Fig. 1 n. S.) bildet einen Rückflufskühler, der bei verhältnismäfsig geringer Länge sehr stark kühlt, zugleich aber gestattet, Gase, welche in Lösungsmitteln in den Kolben unter den Rückflufskühler eingetragen zur Reaktion gebracht werden, in ihrem Lösungsmittel wieder zu fangen und so fast sämtliches Gas zur Reaktion zu verwerten. Die Konstruktion des Apparates ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Seine Funktion ergiebt sich aus der Verwertung, zu der Vf. ihn konstruiert hat.

Er läfst im Kolben *A* Paraxylol, welches mit Phosgengas gesättigt, sowie Aluminiumchlorid unter Schwefelkohlenstoff aufeinander einwirken; aufserdem trägt er Phosgengas in Schwefelkohlenstoff gelöst nach. Bei der Reaktion entweicht Schwefelkohlenstoff, sowie Phosgengas durch *B*. Der sich verdichtende Schwefelkohlenstoff sammelt sich in *N*, so dafs das entweichende Phosgengas ihn passieren mufs und von ihm aufgenommen wird. Der Rückflufs nach *A* findet durch die durch *B* führende, bei *D* angeschmolzene Röhre statt. Der ganze Apparat, mit Ausnahme des Kolbens, ist von einem LIEBIG'schen Kühler umschlossen. In der WULFF'schen Flasche *F* ist die beim Einschütten so belästigende Phosgenlösung, welche man dadurch nach Belieben in den Kolben bringt, dafs man denselben abkühlt, während von den sonst entbehrlichen Hähnen *K* und *J* der erstere ge-

schlossen, letzterer geöffnet wird. Hat man nicht mit eingeschliffenen Glasstopfen zu arbeiten, so führt man die Röhre *J* mit Hahn durch den Stopfen *G* Im anderen Falle zieht man den Kühlerstopfen *H* auf, bevor der Hahn *J* angeschmolzen. Im übrigen ist der Apparat bequem zusammenzustellen und auseinander zu nehmen, so daſs seine Teile auch für sich allein zu verwerten sind.

Der Apparat empfiehlt sich zur Darstellung vieler Körper, Vf. möchte nur auf die der Chlorameisensäure nach Dumas hinweisen. (Rep. anal. Chem. **6**. 133. Ende März. Freiburg i. B.)

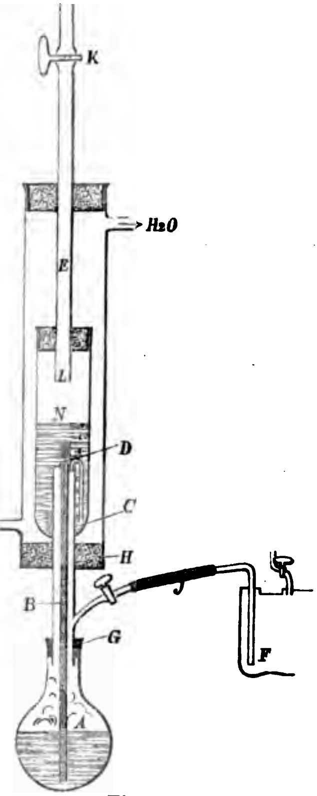


Fig. 1.

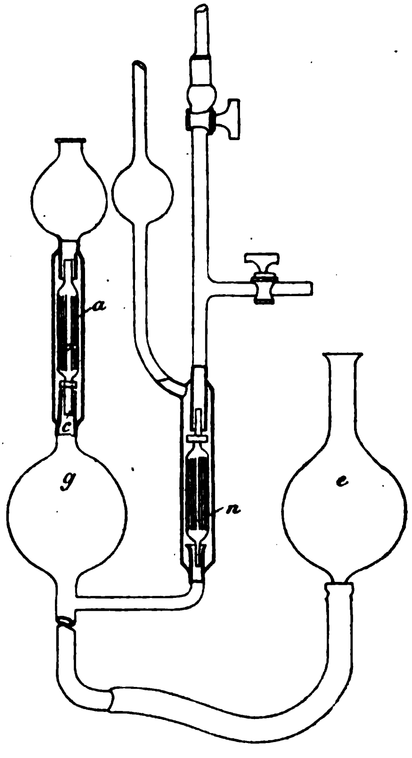


Fig. 2.

Albert Geissler (Ch. F. Geissler Sohn), *Neuerung an Geissler'schen Quecksilberluftpumpen* (s. Fig. 2.) Das Standgefäſs *g* ist nach auſsen hin mit dem Ventil *a* und nach dem Rezipienten hin mit dem Ventil *n* versehen. Beim Senken des Quecksilberbehälters *e* schlieſst sich *a* und öffnet sich *n*, so daſs die Luft aus dem Rezipienten in das Vakuum, welches sich in *g* bildet, strömt. Beim Heben des Quecksilbers schlieſst sich Ventil *n*, und öffnet sich Ventil *a*, so daſs die Luft durch das in *g* aufsteigende Quecksilber aus *g* ausgetrieben wird. Diese Vorgänge wiederholen sich beim Senken und Heben von *e*. (D. P.; Chem. Ind. **8**. 333.)

Ed. Linnemann, *Über ein neues Leuchtgas-Sauerstoffgebläse und das Zirkonlicht.* Die zur Zeit im Gebrauche befindlichen Knallgaslampen zeigen sämtlich eine sehr ungünstige Konstruktion. Der Sauerstoffstrom fängt schon im Innern der Düse zu brennen an, so daſs sich nicht nur ein bedeutender Teil der erzeugten Wärme auf die Düse überträgt und so dem Nutzeffekt verloren geht, sondern es kommt überhaupt infolgedessen nicht zur Bildung einer ordentlich formierten Flamme, innerhalb der ein Punkt angegeben werden könnte, welcher im engen Querschnitte die höchste Temperatur der Flamme zeigt, wie dies beim Bunsenbrenner und beim Lötrohre der Fall ist, auf welcher präzisen Flammenbildung die so vielseitige und vielfache Verwendbarkeit beider Heizvorrichtungen beruht.

Der Wunsch, die Spektren der in der Bunsenflamme leichtflüchtigen Verbindungen

in der Leuchtgas-Sauerstoffgaslampe näher kennen zu lernen, nötigte den Vf. vor etwa acht Jahren, eine Leuchtgas-Sauerstofflampe zu konstruieren, welche eine gut formierte Stichflamme erzeugt, in welcher der Sauerstoffstrom erst „aufserhalb“ der Brennerdüse Feuer fängt, und eine Stelle sehr geringen Querschnittes vorhanden ist, welche die höchste Temperatur der Flamme aufweist.

Diese Aufgabe war deshalb notwendig zu lösen, weil die zu verflüchtigenden Salze doch nur geschmolzen mit Hilfe von Platindrahtösen in die Flamme eingeführt werden konnten, der Draht aber in der Hitze der Flamme abschmilzt, die Manipulation also nur dann möglich wird, wenn die Flamme einen scharf begrenzten heifsesten Teil von so kleinem Querschnitte zeigt, dafs wohl die starke kugelförmige Perle der geschmolzenen Verbindung an der Oberfläche verdampft, aber der kaum 1 mm davon entfernte Platindraht noch nicht abschmilzt.

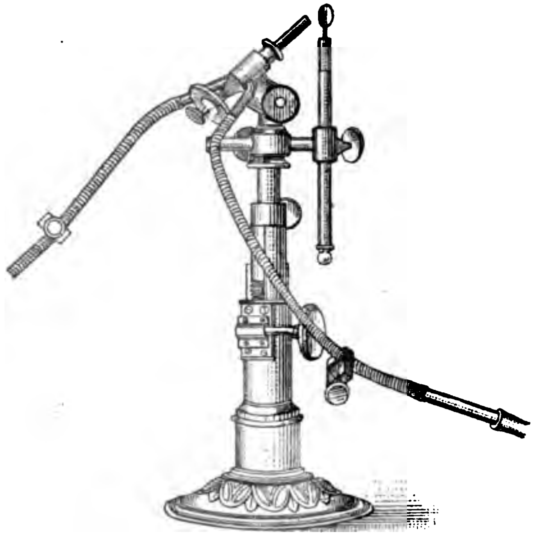


Fig. 1.

Dies konnte durch eine passende Konstruktion der Düse, durch genaue Regulierung der Ausflufsöffnungen und gegenseitigen Ausflufsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Leuchtgas erreicht werden. Eine Hauptbedingung für die richtige Formation der Flamme ist jedoch die Präzision in der Arbeitsausführung der Brennerdüse und die genaue Zentrierung innerhalb derselben. Diese Schwierigkeiten hat Paul Böhme, Mechaniker in Brünn, in gewohnter Weise bewältigt und nach den Zeichnungen des Vf's. bereits mehrere Exemplare einer zu allen Untersuchungszwecken geeigneten Lampe, welche hier etwas näher beschrieben werden soll, geliefert. Fig. 1 zeigt in $^1/_5$ natürlicher Gröfse die Lampe samt Stativ und daran befestigtem Zirkonerdeblättchen. Man erkennt, dafs die Lampe alle erforderlichen Vorrichtungen besitzt, um das weifsglühende Zirkonblättchen in verschiedenen Höhen genau in die horizontal liegende optische Axe irgend eines Instrumentes einstellen zu können.

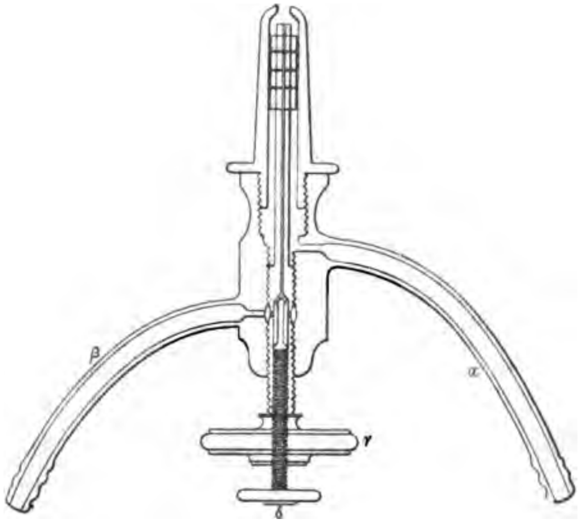


Fig. 2.

Figur 2 zeigt in natürlicher Gröfse die eigentliche Brennerdüse, welche im Innern oben konisch, aber mit cylindrischer Bohrung ausläuft. Das Gas tritt durch α ein. Die Zuführungsröhre für Sauerstoff ist am obersten Ende cylindrisch, die Ausflufsöffnung des Gases genau ausfüllend und stark im Fleische gegenüber der kaum nadeldicken Ausflufs-

öffnung des Sauerstoffgases. Das untere Ende der Sauerstoffzuführungsröhre ist eine gasdichte Schraube, welche mittels des rändrierten Kopfes γ genau gegen die Ausflufsöffnung des Gases gestellt werden kann, wodurch zugleich eine Regulierung des Leuchtgasabflusses für verschiedene Druckverhältnisse und die eigentliche Formierung der Flamme bewirkt wird.

Die Zuführungsröhre für Sauerstoff trägt etwas unterhalb ihres oberen Endes eine in den dort noch cylindrischen Teil der Brennerdüse passende Erweiterung, welche mit sechs kleinen Längsrinnen und drei Querrinnen versehen.

Diese Vorrichtung hat den Zweck, das seitlich einströmende Gas vollständig gleichmäfsig zu verteilen und im ganzen Querschnitte der Ausflufsöffnung unter gleichmäfsigem Drucke austreten zu lassen. So geringfügig diese Vorrichtung auch erscheint, ist sie doch sehr wesentlich für ein richtiges Fungieren der Flamme.

Die Sauerstoffzuführungsröhre trägt endlich noch eine zweite Schraube δ, deren Zweck, wie man aus der Zeichnung ersieht, darin besteht, das durch β eintretende Sauerstoffgas auf das erwünschte Mafs regulieren zu können. Das Sauerstoffgas tritt aus β, mit Hilfe einer Ausspaarung in der Schraube δ durch vier feine Öffnungen in das Innere der Sauerstoffzuführungsröhre.

Je nach der Stellung der beiden Schrauben γ und δ kann man Flammen von sehr verschiedener Gröfse und Form erzeugen. Hat der Sauerstoff nicht mindestens einen zehn- bis fünfzehnfachen Überdruck gegen das Leuchtgas, so fängt er, wie beim gewöhnlichen Knallgasgebläse innerhalb der Düse Feuer, und es kommt zu keiner ordentlich formierten Flamme. Ist jedoch der Überdruck des Sauerstoffes ausreichend, was leicht mit jedem nur einigermafsen gröfseren Gasometer zu erreichen ist, dann ist es leicht, den Sauerstoffstrom erst aufserhalb der Düse verbrennen zu lassen.

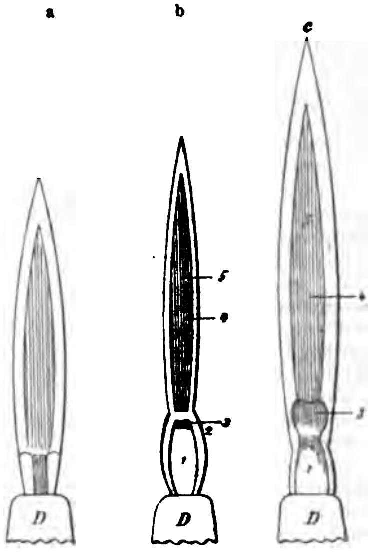


Fig. 3.

Da es zur richtigen Formierung der Flamme notwendig ist, dafs der Sauerstoff an seiner Ausflufsöffnung sogleich mit dem gehörigen Überdruck austritt, was nicht immer der Fall ist, zumal wenn das Sauerstoffgas durch Schläuche zugeführt wird, da es immer einige Zeit dauert, bis der im Gasometer herrschende Überdruck sich bis zur Ausflufsöffnung fortgesetzt hat, so ist es wünschenswert, unmittelbar vor dem starren Zuführungsrohre der Lampe ein kurzes Stück starkwandigen Kautschukschlauches anzubringen, da durch kurzes Zusammendrücken desselben und plötzliches Auslassen das gewünschte Ziel leicht und sicher erreicht wird, weil hierdurch der Sauerstoff anfänglich stets mit einem noch etwas gröfseren Drucke austritt, als dies bei offen bleibender Ausflufsöffnung der Fall sein kann. Auch sind diese dickwandigen Kautschukröhren behufs einer weiteren Regulierung der zufliefsenden Gasmengen nochmals mit Niederschraubklemmen versehen.

In Figur 3 zeigt *b* die richtig formierte und ganz lautlos brennende kleinere Flamme, mit der etwa ein Zentimeter vor der Brennerdüse liegenden stark weifsblau leuchtenden heifsesten Stelle (3) der Flamme. Hier fängt der Sauerstoff Feuer. Der Raum (1) ist wie der entsprechende Teil der Bunsenflamme dunkel, der Saum (2) kaum sichtbar blau, der Saum (4) etwas intensiver blau und der Teil (5), die Verlängerung des brennenden Sauerstoffstromes deutlich weifslich blau gefärbt.

In dieser Flamme zeigt nur der sehr kleine heifseste Teil (3) ein selbständiges Emissionsspektrum, nämlich ein brillant entwickeltes Kohlenstoffspektrum, auf welches Vf. später zurückkommt. Die übrigen Teile der Flamme senden kein merkbares Licht in den Spektralapparat.

Die grofse Flamme Figur *c* brennt mit einem stark pfeifenden Geräusche ab, so dafs man in nächster Nähe der Flamme nicht gut Vortrag halten. Sie zeigt nur geringfügige Änderungen gegen die kleine Flamme. Die Stelle (3) ist länger, die Einschnürung der Flamme an dieser Stelle beträchtlicher, der Raum des inneren Teiles (5) bis auf die Entfernung von (4), viel heller und auch viel heifser wie in der kleinen Flamme. Übrigens giebt auch bei dieser Flamme nur die heifseste Stelle (3) ein sichtbares Spektrum. Diese gröfsere Flamme eignet sich besser, um gröfsere Flächen ins Glühen zu bringen.

Figur 3 *a* zeigt die Flamme in der Form, welche den jetzt gebräuchlichen Knallgaslampen entspricht, wobei der Sauerstoffstrom schon innerhalb der Düse zu brennen anfängt, und die Düse *D* sehr heifs wird, wie bei einem zurückgeschlagenen Bunsenbrenner. Der Wärmeeffekt dieser Flamme, welche sich stets bildet, wenn der Sauerstoff nicht den nötigen Überdruck zeigt, ist ganz unvergleichlich geringer. Ebenso leicht läfst sich mit dieser Lampe eine vollkommen geräuschlos abbrennende Wasserstoff-Sauerstoffflamme (Knallgasflamme) erzeugen, bei welcher der Sauerstoffstrom erst „aufserhalb“ der Düse zu brennen anfängt, und die Düse nicht merkbar heifs wird.

Beim Einführen einer Sodaperle in den heifsesten Teil (3) der Leuchtgas-Sauerstoffflamme entsteht ein so intensives Licht, dafs man den Glanz desselben mit freiem Auge nicht zu ertragen vermag, sondern wie bei Betrachtung des elektrischen Flammenbogens sich einer mehrfachen Lage blauer und roter Gläser bedienen mufs, um die richtige Stellung der Perle in der Flamme beurteilen zu können, damit der Platindraht, an dem die Perle befestigt, nicht abschmilzt.

Die so erzeugten Spektren der Alkalimetalle sind von wundervoller Reinheit und vollständig entwickelt, d. h. es treten in denselben, wie bei der Hitze des elektrischen Flammenbogens alle Linien auf, welche diese Metalle überhaupt entwickeln können. Die Leuchtgas-Sauerstoffflamme selbst zeigt, wie schon erwähnt, nur im heifsesten Teile, auf der stark weifsblau leuchtenden kurzen Stelle (3), ein selbständiges Spektrum. Da sich nun in demselben Teile der Flamme die weifsglühende Perle der geschmolzenen Verbindung befindet, so mufs dieser Teil der Flamme ohnedies abgeblendet werden, was am besten durch die mittels einer Linse zu bewirkende zweckentsprechende Projektion des Flammenbildes auf den Spalt bewirkt werden kann.

Durch diese Umstände erklärt sich die vollkommene Reinheit dieser Spektren und der Ausschlufs von störenden Nebenspektren. Das Bild dieser Spektren ist das schönste unter allen erzeugbaren Spektren. Auf ganz dunklem Grunde, zeigt so das Lithium vier Linien, das Natrium, welches nur in der Umgebung der glänzend leuchtenden Verbreiterungen der umgekehrten *D* Linien hellen Hintergrund zeigt, ergiebt fünf Doppellinien, das Kaliumspektrum sieben und zwanzig deutliche Linien.

Durch den Mangel an kontinuierlichem Lichte, im Hintergrunde der hellen Spektrallinien und durch den Ausschlufs fremden Lichtes, durch die Art der Erzeugung dieser Spektren wird es aber auch bald möglich, Einzelheiten zu sehen, welche bis jetzt nicht beobachtet wurden. Das Kaliumspektrum zeigt bekanntlich im mittleren Teile Licht, welches man bis jetzt für ein kontinuierliches Spektrum gehalten hat. Allein dieser Teil des Kaliumspektrums ist keineswegs kontinuierlich, sondern setzt sich aus einer unzählbaren Menge sehr feiner und sehr nahe bei einanderstehender Linien zusammen. Das Natriumspektrum zeigt im blauvioletten Teile eine breite Linie, welche seither nicht erwähnt wurde. Auch die Umkehrungserscheinungen in diesem Spektrum sind interessant.

Mit dieser Lampe läfst sich ein sehr intensives Licht erzeugen unter Anwendung der von Tessié du Motay zuerst zur Benutzung gekommenen Zirkonstifte oder besser Zirkonscheiben.

Diese werden wie folgt dargestellt.

Zuerst wird reines Zinkchlorid in nicht zu grofser Menge in bedecktem Porzellantiegel im Hempelgasofen anhaltend erhitzt, wobei schneeweifse Zirkonerde bleibt. Diese wird im Achatmörser zum feinsten Pulver zerrieben und in einer zur Erzeugung von etwa 3 bis 4 mm dicken Blättchen erforderlichen Menge in einem etwa 15 mm Diameter zeigenden sauberem Stahlmörser, wie solche zum Zerkleinern von Mineralien im Gebrauche sind, eingeschüttet. Das durch Klopfen gleichmäfsig ausgebreitete Pulver wird mit Hilfe des Stahlstempels erst sachte mit der Hand, dann möglichst fest zusammengedrückt, was man nur mittels einer Handpresse bewirken konnte, worauf die Scheibchen durch ruhigen Schraubendruck aus der Stanze herausgedrückt wurden. Die so gewonnenen Scheibchen sind so weit haltbar, dafs sie sich vorsichtig anfassen lassen, ohne zu brechen. Ihre weitere Haltbarkeit und Härtung erhalten die Zirkonerdeblättchen durch blofses anhaltendes allmählich immer heftigeres Erhitzen, zuletzt im Knallgasgebläse. Hierbei findet ein teilweises Sintern unter Volumverminderung statt, wobei die Blättchen infolge ungleichmäfsigen Schwindens häufig in mehrere Stücke zerspringen. Eine Vorrichtung, welche eine gleichmäfsigere Erhitzung im Knallgasgebläse zuliefse, würde dieses Springen wohl vermeiden lassen. Gesprungene Scheibchen werden aufs neue im Achatmörser aufs feinste gepulvert, geprefst und erhitzt. Die Scheibchen springen jetzt schon viel seltener und meist in zwei Stücke. Bei neuerlicher Formierung bleibt nun das Scheibchen entweder ganz oder, wenn Sprünge entstehen, setzen sie nicht mehr durch. Das Ausglühen des Zirkonerdeblättchens im Knallgebläse kann nur auf Platinunterlage bewirkt werden, da dünne Lagen von Zirkonerde auf Thon z. B., wie Wachs, durchschmelzen.

Ein im Feuer ganz gebliebenes Zirkonerdescheibchen ist hinreichend hart, um in den kleinen Platinteller gefafst werden zu können.

Die Intensität eines mit einem solchen Scheibchen und unter Benutzung der Flamme Fig. 3a erzeugten Zirkonlichtes betrug je nach dem Verbrauch von Sauerstoff und Gas 60—280 Kerzen. Der Druck des Gases betrug 6 cm Wasser, der des Sauerstoffs fünfzehn mal so viel. Für 60 Kerzen wurden 24 l Leuchtgas und 15 l Sauerstoff, für 120 Kerzen 37 l Leuchtgas und 26 l Sauerstoff und für 200 Kerzen 48 l Leuchtgas und 44 l Sauerstoff pro Stunde verbraucht. Bedenkt man nun, dafs ein gewöhnlicher Schwalbenschwanzbrenner bei einem Verbrauch von circa 50 l Leuchtgas pro Stunde nur 4 Kerzen ersetzt, so folgt, dafs die hier beschriebene Beleuchtungsvorrichtung mit derselben Menge Gas den 50fachen Lichteffekt erzielt. (Monh. f. Chem. 6. 899—908.)

Victor Meyer, *Trocken- und Erhitzungsapparate für das chemische Laboratorium.* Zum Erhitzen oder Trocknen einzelner Tiegel benutzt der Vf. den in der nebenstehenden Figur 1 im Durchschnitte abgebildeten Apparat. Es ist ein kleiner doppelwandiger Kochkessel aus Kupfer, der auf drei Füfsen steht. Der innere Raum ist von solchen Dimensionen, dafs ein gröfserer Porzellan- oder Platintiegel, eine Trockenröhre, ein Kölbchen etc. bequem darin stehen kann. Bei *b* ist eine Tubulatur angebracht, welche ein einfach durchbohrter Kork verschliefst, der seinerseits eine ca. $^1/_2$ m lange, oben auf $2^1/_2$—3 cm erweiterte und als Luftrückflufskühler dienende Glasröhre *c* trägt. In den durch die beiden Wandungen gebildeten Zwischenraum giefst man einige Kubikzentimeter einer konstant siedenden Flüssigkeit und bringt ein winziges Flämmchen, dessen Brenner am Apparate selbst befestigt ist, unter den Kessel. Das Flämmchen ist nur so grofs, dafs sich die Dämpfe der Heizflüssigkeit in einer Höhe von mehreren Zentimetern im Glasrohre kondensieren. Man erhitzt zum Kochen, und selbstverständlich erhält sich die Temperatur in dem Apparate beliebig lange, und ohne dafs Aufsicht erforderlich ist, konstant. Um durch einen aufsteigenden Luftstrom das Trocknen zu beschleunigen, ist bei *a* ein beiderseits offenes Röhrchen mit Hartlot eingefügt (alle Lötungen am Apparate sind hart), und ist im Deckel eine Öffnung *d* angebracht, welche durch einen Schieber verschlossen werden kann. Der gröfseren Sauberkeit halber wird, bei quantitativen Arbeiten, in das Innere des Kessels der aus durchbohrtem Porzellan gefertigte Cylinder *e* geschoben.

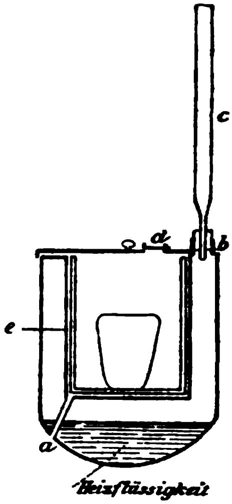


Fig. 1.

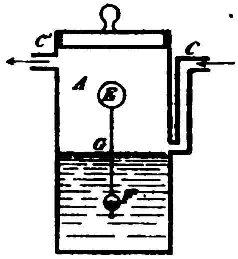


Fig. 2.

Um im Innenraume eine konstante Temperatur zu erhalten, benutzt man als Heizflüssigkeiten:

	Temperatur im Innenraume
Wasser	97°
Toluol	107°
Xylol	136°
Anisol	150°
Teercumol . . .	161 bis 162°.

Für höhere Temperaturen (über 200°) eignet sich kochendes Naphtalin. Auch andere Heizflüssigkeiten zu beschaffen, bietet keinerlei Schwierigkeiten, da stets nur wenige Kubikzentimeter gebraucht werden. Höhere Temperaturen können natürlich mit Leichtigkeit durch Anwendung von Diphenylamin (Siedepunkt 310°) und anderen Flüssigkeiten erzielt werden, kommen aber bei den Tiegeltrocknungen wohl selten vor.

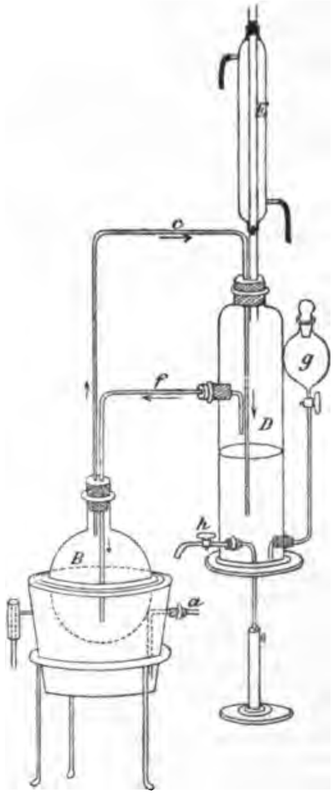
Tiegel werden in den Apparat direkt gestellt, Uhrschalen legt man auf einen aus Draht gefertigten Halter, um sie später bequem aus dem heifsen Kessel nehmen zu können. Diese Apparate eignen sich indessen nicht nur als Trockenschränkchen, sondern auch sehr gut als Ersatz der Ölbäder, um in Tiegeln Kali- oder Natronschmelzen auszuführen, um offene Kölbchen auf konstante Temperatur zu erhitzen, um solche trockne Destillationen aus Fraktionierkolben, für welche Anwendung des Ölbades erforderlich ist, auszuführen etc., und wird man für diese Zwecke noch andere, höher siedende Heizflüssigkeiten verwenden. Die grofse Sauberkeit, die Vermeidung des riechenden Ölbades etc., welche diese Art zu arbeiten mit sich bringt, bewirkt, dafs gerade für solche Zwecke die neuen Apparate in dem Laboratorium des Vf's. fast ausschliefslich angewandt werden. Um hierbei, sowie

beim Trocknen gröfserer Substanzmengen, räumlich nicht beschränkt zu sein, hat Vf. die Apparate auch in gröfseren Dimensionen — vom doppelten Durchmesser als dem der Tiegeltrockner — anfertigen lassen. Der Porzellaneinsatz fällt dann natürlich fort. Um das Umfüllen und Reinigen der Apparate — das übrigens keinerlei Schwierigkeiten bietet, zu vermeiden oder wenigstens möglichst zu beschränken, wird jedes Exemplar zweckmäfsig nur für eine bestimmte Heizflüssigkeit benutzt, welche dauernd im Kessel verbleibt. Bei diesen Apparaten ist der Gasverbrauch ein minimaler. In der That können nur ganz kleine Flämmchen zur Heizung benutzt werden, damit die Dämpfe der Heizflüssigkeit im Luftkühler nicht zu weit in die Höhe steigen.

Für das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, sowohl im Wasserbade, als bei höheren Temperaturen, bedient Vf. sich ähnlicher, nach demselben Prinzipe konstruierter Apparate, die sich bisher sehr gut bewährt haben. (Ber. Chem. Ges. **18.** 2999.)

Friedrich Lux, *Apparat zur direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder des Druckes von Gasen und Dämpfen* (Fig. 2 vor. S.). Der Apparat beruht auf dem archimedischen Prinzip, nach welchem das Gewicht eines Körpers um so viel geringer wird, als der Rauminhalt des von ihm verdrängten Gases oder Dampfes wiegt. Der Apparat besteht aus der hohlen Glaskugel *E* und dem regulierbaren Schwimmer *F*, welcher in dem durchsichtigen, mit einer Flüssigkeit versehenen Cylinder *A* schwimmt und mit *E* durch den mit Gradeinteilung versehenen Steg *G* von geringem Querschnitte oder durch einen biegsamen, über eine Rolle laufenden Faden verbunden ist. Das zu untersuchende Gas durchströmt den Cylinder *A*, indem es bei *C* ein- und bei *C'* austritt. (D. P.; Chem. Ind. **8.** 330.)

G. Neumann, *Apparat zur Extraktion mit Flüssigkeiten aus Lösungen* (s. nebenst. Figur). Mit Hilfe eines durch das Rohr *a* mit Dampf gespeisten Wasserbades von konstantem Niveau bringt man das Extraktionsmittel, angenommen es sei Äther, im Kolben *B* zum Sieden. Der Ätherdampf tritt durch die Röhre *c*, welche in dem dreifach tubulierten Cylinder *D* nicht ganz den Boden erreicht, in die zu extrahierende wässerige Lösung. Das entstehende Extrakt sammelt sich auf dieser wässerigen Lösung; der aus der angesammelten Extraktschicht verdunstende Äther wird in dem Liebig'schen Kühler *E* wieder verflüssigt und fliefst zurück. Hat der mit dem Extraktivstoffe beladene Äther die höchste Stelle des Rohres *f* erreicht, so wirkt dieses als Heber und führt das Extrakt und den Äther wieder in den Kolben *B* zurück, wo der extrahierte Stoff bleibt, der Äther dagegen von neuem seine Thätigkeit beginnt. Der Scheidetrichter *g* dient zum Zulassen der zu extrahierenden Flüssigkeit. Der Hahn *h* gestattet, die extraktfreie Flüssigkeit abzulassen.



Bekanntlich ist das Dichten von Korken, die Gefäfse mit heifsem Äther, Benzol etc. verschliefsen, sehr schwierig. Durch Gummistopfen dürfen die Korken nicht ersetzt werden, da diese angegriffen werden. Für das beste Mittel zum Dichten von Korken unter oben genannten Umständen hält Vf. belichtete Chromgelatine. Chromgelatine wird bekanntlich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, gegerbt, d. h. in Wasser und den oben genannten Lösungsmitteln unlöslich. Man bestreicht deshalb die zu dichtenden Stellen der beschriebenen Apparate mit Hilfe eines Pinsels mit Chromgelatine und setzt sie zwei Tage lang dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Tln. Gelatine in 52 Tln. kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von 1 Tl. Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schliefsen absolut. (Ber. Chem. Ges. **18.** 3064.)

2. Allgemeine Chemie.

D. Tommasi, *Über das Gesetz der thermischen Konstanten.* (Bull. Paris **45**. 141 bis 145. 5. Febr.)

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 6. Abhandlung. Über den Wärmewert des Benzols von **F. Stohmann, P. Rodatz** u. **H. Herzberg**. Die Verbrennungswärme des Benzols ist bereits früher von BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [5] **23**. 193.) und von THOMSEN (Thermochemische Untersuchungen **4**. 59.) bestimmt worden. Ersterer leitete aus seinen Ermittelungen die Verbrennungswärme des Benzoldampfes zu 783,2 cal., oder die des flüssigen Benzols zu 776 000 cal. ab. Nach THOMSEN's neuester Publikation ist dagegen die Verbrennungswärme für Benzoldampf von 18° 799 350 cal. oder für flüssiges Benzol 791 870 cal.

Bei dem weiten Auseinandergehen der Zahlen dieser beiden Beobachter erschien es geboten, neue Bestimmungen vorzunehmen, und zwar um so mehr, als die Vff. beabsichtigen, die Verbrennungswärme des Benzols als Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von thermochemischen Beziehungen zu nehmen.

Der Vf. macht zuerst Angaben über die Ermittlung des Wasserwertes des Apparates und über die Justierung des Thermometers und giebt dann eine genaue Beschreibung der Verbrennung des Benzols in freiem Sauerstoff, sowie der

Verbrennung von flüssigem Benzol. Das zu den Bestimmungen verwandte Benzol war von KAHLBAUM, Berlin, bezogen. Dasselbe war als „krystallisiertes Benzol, frei von Thiophen", bezeichnet. Es enthielt eine Spur von Feuchtigkeit, von der es durch Eintragen von feinen Scheiben Natrium befreit wurde. Bei mäfsigem Abkühlen erstarrte es zu einer weifsen Krystallmasse. Sein Siedepunkt lag konstant bei 79,4° bei einem Druck von 743 mm, Temperatur des Quecksilberfadens aufserhalb des Gefäfses 38°. Die Verbrennungen (deren Details im Original mitgeteilt sind) ergaben folgende Werte:

	Pro g	Pro Grammmol.		Pro g	Pro Grammmol.
Vers. 1.	— 9996 cal	— 779 688 cal	Vers, 5.	— 10039 cal	— 783 042 cal
„ 2.	— 9976 „	— 778 128 „	„ 6.	— 9969 „	— 777 582 „
„ 3.	— 10012 „	— 780 936 „	„ 7.	— 10041 „	— 783 198 „
„ 4.	— 9949 „	— 776 022 „	Mittel	— 9997 cal	— 779 799 cal.

Verbrennung von Benzoldampf. Obgleich diese Versuche genügend übereinstimmen, so war es doch erwünscht, eine weitere Bestätigung derselben zu haben. Die Vff. führten daher eine zweite Versuchsreihe aus, bei welcher sie das Benzol dampfförmig verbrannten. Das Benzol verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur von 17° in einem mäfsig raschen Luftstrome in so reichlicher Menge, dafs die mit Benzoldampf beladene Luft mit heller, leicht regulierbarer Flamme brennt. Die zur Verdunstung des Benzols dienende Luft führten die Vff. aus einem Gasbehälter zu. Sie wurde sorgfältig getrocknet, von Kohlensäure befreit und passierte dann ein mit Benzol getränkter Baumwolle gefülltes, etwa 10 ccm langes Glasrohr. Als Brenner diente ein gewöhnliches enges Glasrohr, welches, nachdem die Flamme entzündet und durch einen Hahn geregelt war, mittels eines durchbohrten Stöpsels in die Verbrennungskammer eingeführt wurde. Die nach abwärts gerichtete Flamme brannte im Sauerstoffstrome sehr ruhig, ohne jede Rufsbildung und ohne Abscheidung der geringsten Menge von Kohle, so dafs die Vff. ein und dasselbe Rohr zu allen den Bestimmungen verwenden konnten. Die Beendigung der Verbrennung erfolgte momentan beim Schliefsen des Hahnes der Luftleitung.

Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Pro g	Pro Grammmol.		Pro g	Pro Grammmol.
Vers. 1.	— 10126 cal	— 789 828 cal	Vers. 7.	— 10077 cal	— 786 006 cal
„ 2.	— 10103 „	— 788 034 „	„ 8.	— 10068 „	— 785 304 „
„ 3.	— 10087 „	— 786 786 „	„ 9.	— 10097 „	— 787 566 „
„ 4.	— 10077 „	— 786 006 „	„ 10.	— 10111 „	— 788 658 „
„ 5.	— 10113 „	— 788 814 „	„ 11.	— 10076 „	— 785 928 „
„ 6.	— 10104 „	— 788 112 „	„ 12.	— 10109 „	— 788 502 „
			Mittel	— 10096 cal	— 787 488 cal.

Um die Resultate dieser Versuchsreihe mit denen der vorigen vergleichen zu können, ist hier die Dampfwärme in Abzug zu bringen, und das Benzol auf Flüssigkeit von 17°

zu berechnen. Nach REGNAULT (NAUMANN, Thermochemie. **1.** 247) ist die totale Verdampfungswärme des Benzols von 0 bis t^0 =

$$-\lambda = 109 + 0{,}2443t - 0{,}000\,1\,315\,t^2$$

demnach für das Flüssigkeitsmolekül oder 78 g von 0° und Dampf von 17° = — 8823.

Ferner ist die Molekularwärme des Benzols nach KOPP (NAUMANN, Thermochemie. **1.** 273), = 0,450 × 78 = 35,1, folglich für flüssiges Benzol von 17° = 35,1 × 17 = + 597.

Demnach wird nach obigen Bestimmungen die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols von 17° =

787 488—8823 + 597 = 779 262 cal.

Beide Versuchsreihen stimmen so genau untereinander überein, wie es irgend wie erwartet werden kann. Das Mittel derselben oder $\frac{779\,799 + 779\,262}{2}$ = 779 530 cal, kann daher als die wahre Verbrennungswärme des flüssigen Benzols von mittlerer Temperatur bezeichnet werden.

Die Schmelzwärme des festen Benzols ist nach PETTERSON (Journ. prakt. Chem. [2] **24.** 160) — 2268. Es wird demnach die Verbrennungswärme des festen Benzols 779 530 — 2268 = 777 262 cal.

Die Bildungswärme wird, wenn man mit BERTHELOT'S Zahlen C = 94 cal, H_2 = 69 cal rechnet, für

Benzoldampf von 17°: — 16488 cal. Flüssiges Benzol von 17°: — 8530 cal.
Festes Benzol: — 6262 cal.

Rechnet man aber mit THOMSEN'S Zahlen (Thermochemische Untersuchungen **4.** 40) C = 96960 cal, und H_2 = 68360 cal, so wird die Bildungswärme für

Benzoldampf: + 352 cal. Flüssiges Benzol: + 8310 cal.
Festes Benzol: + 10578 cal.

Je nachdem man die Zahlen des einen oder des anderen dieser beiden Forscher benutzt, kommt man zu einander völlig widersprechenden Werten.

Vergleicht man die Resultate der Versuche des Vfs. mit denen der beiden anderen Beobachter, so ist die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols:

BERTHELOT 776 000 cal. THOMSEN 791 870 cal. STOHMANN 779 530 cal.

Setzt man den von BERTHELOT gefundenen Wert = 100, so wird der letzte Wert = 100,4. Beide stimmen daher sehr annähernd überein. Von beiden gänzlich abweichend sind dagegen die Resultate THOMSEN'S.

Bei dieser weiten Abweichung erscheint es geboten, die einzelnen von THOMSEN ausgeführten Versuchsreihen einer genaueren Betrachtung zu unterziehen.

In der ersten, 1880 ausgeführten Versuchsreihe (Ber. Chem. Ges. **13.** 1806) wurde die Verbrennungswärme des dampfförmigen Benzols zu 805 800 cal bestimmt. Das Benzol war durch Krystallisation gereinigt, aber wahrscheinlich nicht ganz rein, außerdem hatte sich in den Berechnungen ein Schreibfehler eingeschlichen (Ber. Chem. Ges. **15.** 329). Die zur Verdampfung erforderliche Wärme wurde durch geringe Erwärmung zugeführt (Thermochemische Untersuchungen **4.** 59). Durch Beseitigung des Schreibfehlers wird der Wert später, im vierten Bande der thermochemischen Untersuchungen, in 798 770 cal umgewandelt.

In einer zweiten, 1882 publizierten, Versuchsreihe (Ber. Chem. Ges. **15.** 328; Thermochemische Unters. **2.** 95) wurde Benzol aus Hippursäure, resp. Benzoesäure dargestellt, „um bezüglich der Reinheit des Körpers keinen Zweifel aufkommen zu lassen". Das Benzol wurde in atmosphärischer Luft gelöst und als Dampf verbrannt. Von einer Erwärmung ist weder in der einen, noch in der anderen Quelle etwas erwähnt, es ist daher anzunehmen, dafs die sehr überflüssige Erwärmung hier unterlassen wurde. Das Resultat dieser Versuchsreihe war 787 950 cal mit folgenden Einzelbestimmungen:

789 320 cal, 788 580 cal, 788 980 cal, 787 720 cal, 785 140 cal.

Fortgesetzte Untersuchungen über die aromatischen Kohlenwasserstoffe liefsen THOMSEN die Genauigkeit dieser Zahlen bezweifeln, und da es, bei der kleinen Menge des aus Hippursäure dargestellten Produkts, nicht möglich war, die Reinheit des Benzols ganz zu sichern, so wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit KAHLBAUM-schem, krystallisiertem, thiophenfreiem Benzol, die andere mit Benzol, welches von SCHUCHARDT in Görlitz aus Benzoesäure dargestellt war (Thermochemische Unters. **4.** 59). Die

Verdampfung des Benzols erfolgte durch Erwärmung, denn für die Temperatur des Dampfes wird 36° und 38° angegeben. Als Resultat dieser beiden Versuchsreihen wurden 800 010 cal und 799 280 cal für Dampf von 18° gefunden.

Vergleicht man die Resultate der zweiten Versuchsreihe mit denen der Vff., so findet man die vollständigste Übereinstimmung. Die Mittelwerte 787 950 und 787 488 könnten nicht genauer zusammenfallen, als es hier geschieht. Und da, wie oben gezeigt ist, die Bestimmungen der Vff. mit denen von Berthelot stimmen, so sind auch die Resultate dieser Versuchsreihe von Thomsen mit denen von Berthelot gleich. Wenn aber drei verschiedene Beobachter drei gleiche Resultate erhalten, so kann an der Richtigkeit derselben doch kaum gezweifelt werden. Man muſs daher dieser von Thomsen verworfenen Versuchsreihe eine gröſsere Bedeutung zuschreiben, als den anderen.

Durch welche Ursachen die hohen Zahlen der ersten, dritten und vierten Versuchsreihe herbeigeführt wurden, läſst sich selbstverständlich nur vermutungsweise erörtern. Die Bedingungen, unter denen die zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, scheinen denen der übrigen nicht ganz gleich zu sein. In den letzteren wurde das Benzol durch künstliche Erwärmung in dem unmittelbar unter dem Kalorimeter befindlichen Universalbrenner verdampft, während bei der zweiten Versuchsreihe von einer Erwärmung nicht die Rede ist. Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, daſs die den sämtlichen Thomsen'schen Bestimmungen eigentümlichen, hohen Werte durch eine Wärmeübertragung von dem Universalbrenner auf das Kalorimeter bedingt seien. (Journ. pr. Chem. **33**. 241—60.)

Berthelot und Werner, *Untersuchungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe. Neutralisationswärme der Oxybenzoesäure;* Bildungs- und Umwandlungswärme derselben; Einwirkung der Alkalien auf die Oxybenzole mit gemischter Funktion, etc. (Ann. Chim. Phys. [6.] **7**. 145—209; vergl. die 1884 und 1885 veröffentlichten einzelnen Arbeiten.)

4. Organische Chemie.

R. Engel, *Über den Einfluſs des sauren Ammoniumoxalats auf die Löslichkeit des neutralen Salzes.* Die früheren Versuche des Vfs. haben ihn dazu veranlaſst, die Wechselwirkung zweier Salze, welche dieselbe Säure und dieselbe Base enthalten und von denen das eine neutral, das andere sauer ist, zu studieren. Durch die Untersuchungen wurden folgende Thatsachen festgestellt.

1. 10 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumoxalat enthalten 3,54 Halbmoleküle (in Milligrammen) dieses Salzes, d. h. man braucht 3,54 ccm Normalschwefelsäure, um das vorher frei gemachte Ammoniak des Oxalats zu neutralisieren. Die Dichte der Lösung ist 1,0105. Die Menge des neutralen Oxalats, welche sich in 100 g Wasser löst, berechnet sich hiernach auf 2,215 g.

2. Die Löslichkeit des sauren Ammoniumoxalats in Wasser läſst sich nicht genau bestimmen, weil dieses Salz sich in Wasser sehr leicht in Tetraoxalat und neutrales Oxalat dissociiert. Dies läſst sich leicht wahrnehmen, wenn man eine gesättigte Lösung von saurem Ammoniumoxalat darzustellen versucht und zu diesem Zwecke eine überschüssige Menge des Salzes mit Wasser bei konstanter Temperatur in festem Zustande erhält; das hierbei sich bildende Tetraoxalat scheidet sich unter diesen Bedingungen, wenigstens teilweise ab. Hieraus folgt, daſs man beim Titrieren der freien Säure in der filtrierten Lösung durch Normalkali einerseits und des Ammoniaks mit Normalschwefelsäure andererseits nach Schlösing in beiden Fällen nicht die gleiche Zahl ccm Normalflüssigkeit braucht. Das Gleichgewicht stellt sich langsam her, frühestens nach 48 Stunden. Folgende Zahlen wurden erhalten; sie bedeuten die ccm Normalkali und Normalschwefelsäure, welche dem nichtgesättigten Anteil der Oxalsäure, bez. des Ammoniaks entsprechen.

	NH_3	Freie Säure	Dichte
Nach 24 Stunden	3,9	3,2	—
„ 72 „	4,1	3	1,017.

Die Zahlen zeigen, daſs die Dissociation nach den ersten 24 Stunden noch nicht vollendet ist. Sie zeigen ferner, daſs das saure Oxalat löslicher als das neutrale ist, wenigstens bei 0°. Denn wenn man nach der Menge der nichtgesättigten Säure das Gewicht des in 100 Teilen enthaltenen sauren Salzes berechnet, so erhält man 3,25 g, während für das neutrale Salz (s. o.) die Zahl 2,215 erhalten wurde.

3. Setzt man nach und nach wachsende Mengen saures Ammoniumoxalat oder was dasselbe ist, Oxalsäure zu einer gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumoxalat,

in welche ein mit letzterem Salz gefülltes Platinsieb gehängt ist, so dafs die Sättigung der Flüssigkeit immer konstant bleibt, so ergiebt sich, dafs der Teil der nicht neutralisierten Oxalsäure in der Lösung nach einer geometrischen Reihe zunimmt, während die Menge des als saures oder neutrales Oxalat gelösten Ammoniaks nach einer anderen geometrischen Reihe wächst. Die Kurve läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$m \log y = \log k + \log x,$$

in welcher y die Menge Normalschwefelsäure bedeutet, welche dem in 10 ccm Flüssigkeit enthaltenen Ammoniak entspricht.

x ist die Menge des zur Neutralisation der gleichen Flüssigkeitsmengen nötigen Normalkali, und m und k sind Konstanten, welche auf Grund der unten angegebenen Versuche 2 und 4 berechnet wurden:

$$m = 2{,}74, \qquad \log k = 1{,}517636.$$

Versuch	NH_3 gefunden	NH_3 berechnet	Freie Säure	Beobachtungen
1 . . .	3,54	3,58	0	Neutrales Oxalat.
2 . . .	4,1	4,101	1,45	
3 . . .	5	5,019	2,525	
4 . . .	5,28	5,28	2,9	Flüssigkeit bei Gegenwart eines Überschusses von jedem Salze.

4. Aus diesen Zahlen berechnen sich die Mengen des in der Lösung enthaltenen neutralen und sauren Oxalats, wie folgt:

Versuche	Neutrales Oxalat	Saures Oxalat
1	3,54	0
2	2,65	1,45
3	2,475	2,525
4	2,38	2,9.

Hiernach vermindert sich die Menge des einen Salzes, während die des anderen zunimmt. Aus allem, was vorher geht, erkennt man, dafs beim Vermischen einer gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumoxalat mit etwas Oxalsäure, nicht wie man gewöhnlich annimmt, das saure, sondern das neutrale Oxalat abgeschieden wurde. Vermehrt man die Menge der Oxalsäure, so fällt ein Gemenge von beiden Salzen.

5, Wenn man zu der gesättigten Lösung beider Salze, welche 2,38 neutrales und 2,9 saures Oxalat enthält, Oxalsäure in kleinen Mengen zusetzt und sich das Gleichgewicht herstellen läfst, so beobachtet man folgendes:

a) Die Flüssigkeit wird weder an Säure, noch an Ammoniak reicher, solange noch neutrales festes Oxalat in ihr enthalten ist. Dieses Verhalten entspricht der Umwandlung des neutralen Oxalats in saures.

b) Wenn das neutrale Oxalat nicht mehr in festem Zustand, sondern nur noch in der Flüssigkeit gelöst vorhanden ist, so wird durch Zusatz neuer Mengen von Oxalsäure eine rasche Verminderung des Ammoniakgehaltes bewirkt, welcher, nachdem er unter dem Einflufs steigender Oxalsäuremengen bis auf 5,28 gestiegen war, auf 4,1 sinkt, während die nicht gesättigte Oxalsäure nur im Verhältnis von 2,9 : 3 steigt.

6. Nach dem Obigen (4) nimmt die Menge des einen Salzes in der Lösung ab, während die des anderen steigt. Hieraus folgt, dafs, wenn zwischen beiden Salzen eine sehr grofse Differenz der Löslichkeit besteht, das weniger lösliche sich in der gesättigten Lösung des anderen kaum lösen kann. Dies ergiebt sich in der That aus den Versuchen, welche der Vf. mit dem neutralen und sauren Kaliumoxalat angestellt hat.

	H_2SO_4, titriert	Kali, titriert
Gesättigte Lösung des Kaliumoxalats	14,1 ccm	0
Gesättigte Lösung des neutralen und sauren Oxalats .	14,25 ccm	0,4.

Die Menge des Kalis in der Lösung nimmt also blofs um 1 p. c. zu, wenn man festes saures Oxalat zu einer gesättigten Lösung von neutralem Oxalat setzt.

Ebenso lösen sich in einer gesättigten Lösung von neutralem Kaliumcarbonat nur unwägbare Spuren von saurem Carbonat. (C. r. 102. 365—68. [15*] Februar,)

Arthur Michael und **John F. Wing**, *Über inaktive Asparaginsäure.* Die natürliche, aktive Asparaginsäure kann man durch Erhitzen auf 170—180° im verschlossenen

Rohre in die inaktive Säure überführen. Letztere besitzt die Eigenschaften des von DESSAIGNE (C. r. **30.** 324; **31.** 432) dargestellten apfelsauren Ammons.

Beim Erhitzen von apfelsaurem Anilin im Paraffinbade auf 230—50° wurden die bei 87,5° schmelzenden gelben Nadeln der Verbindung $C_2H_2(CONHC_6H_5)_2$, erhalten, welche sich beim fortgesetzten Kochen mit Wasser zu Fumarsäure und Anilin zersetzen, eine Zersetzung, welche beim Kochen mit Salzsäure schneller von Statten geht. (Amer. Chem. Journ. **7.** 278—81. Tufft's Coll., Mass.)

W. H. Perkin, *Über die Konstitution der Undecylensäure, nach ihrer magnetischen Rotation.* Chem. N. **53.** 105—6. 26. [18.] Febr., London. Chem. Soc.)

Christian Göttig, *Über das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Äther.* Versuche mit Essigäther und Kalium, bez. Natriumhydrosulfid haben ergeben, daſs die Reaktion der Hauptsache nach entsprechend den folgenden Gleichungen erfolgt;

$$2KHS = K_2S + H_2S$$

$$K_2S + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + (C_2H_5)_2S$$

$$2K_2S + H_2O = 2KOH + K_2S_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KOH = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3$$

(Journ. pr. Chem. **33.** 90—94.)

W. H. Perkin, *Bildung von Säuren aus Aldehyden durch Einwirkung von Anhydriden und Salzen und Bildung von Ketonen aus Körpern, welche durch Verbindung von Anhydriden und Salzen entstehen.* Die von dem Vf. entdeckte Darstellung ungesättigter Säuren aus Aldehyden ist in neuerer Zeit vielfach diskutiert worden. Insbesondere behauptet FITTIG, daſs Kondensation zwischen dem Aldehyd und dem Salz und nicht, wie der Vf. annimmt, zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid stattfindet. Letzterer hat deshalb die Untersuchungen wieder aufgenommen; dieselben sind zwar bis jetzt unvollständig, doch wird eine Beobachtung, die in Beziehung zu dieser Frage steht, eingehend erörtert. Der Vf. hat früher gezeigt, daſs durch Erhitzen eines Gemenges von Isobutyranhydrid, Natriumisobutyrat und Benzaldehyd: Kohlensäure und Butenylbenzol entstehen, und zwar durch Zersetzung von Phenylhydroxyisobuttersäure, welche nach FITTIG das erste Produkt der Reaktion ist. Der Vf. findet nun, das beim Erhitzen einer Mischung von Benzaldehyd, Isobutyranhydrid und einem Acetat ungefähr 60 p. c. der theoretischen Menge Butenylbenzol und Kohlensäure erhalten werden. Nimmt man dagegen Acetanhydrid und Natriumisobutyrat, so entsteht Zimmtsäure in beträchtlicher Menge und weniger als halb soviel Kohlensäure und Butenylbenzol als beim vorhergehenden Versuch. Diese Resultate zeigen, daſs Kondensation zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid und nicht zwischen dem Aldehyd und dem Salz stattfindet.

Die Arbeit enthält hauptsächlich einen Bericht über die Resultate, welche beim Erhitzen von Anhydriden mit den Salzen derselben erhalten werden. Erhitzt man ein Gemenge von Butyranhydrid und Natriumbutyrat, so bildet sich unter fortdauernder Entwickelung von Kohlensäure Dipropylketon. Isobutyranhydrid und Natriumisobutyrat reagieren in ähnlicher Weise. Ein Gemenge von Natriumpropionat mit überschüssigem Propionanhydrid giebt beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 180—190° Kohlensäure und Diäthylketon; in ähnlicher Weise entsteht Aceton aus Acetanhydrid und einem Acetat. Der Vf. glaubt, daſs die Bildung des Ketons von der Einwirkung des Salzes auf das Anhydrid abhängt, eine Annahme, die durch die Beobachtung bewiesen zu sein scheint, daſs Methylpropylketon erhalten wird, wenn man eine Mischung von Natriumacetat und Butyranhydrid erhitzt. (Chem. News **53.** 128. 12. [4.] März, London. Chem. Soc.)

W. Collingwood Williams, *Reaktionen, welche Nitroxyl- oder Nitrylchlorid geben.* Direkte Verbindung von Chlor mit Stickoxyd findet weder bei Rotglühhitze noch bei 150° statt; ebensowenig geben die Chloranhydride (z. B. Phosphoroxychlorid oder Sulfurylchlorid) mit Salpetersäure oder mit Nitraten Nitrylchlorid. Wenn Chlor- und Stickoxyd durch eine rotglühende Röhre geleitet wird, so ist das Produkt ein Gemenge von Stickoxyd und Nitroxylchlorid, welches Chlor in Lösung enthält, während Sauerstoff abgeschieden wird. Wird die Röhre bloſs auf 150° erhitzt, so findet keine wahrnehmbare Umsetzung statt, in dem das Produkt eine Lösung von Chlor in Stickoxyd ist. (Chem. N. **53.** 106. 26. [18.] Febr. London. Chem. Soc.)

E. A. Letts und **Norman Collie,** *Über die Salze des Tetrāthylphosphoniums und deren Zersetzung durch Wärme.* Die Vff. bestätigen die Angabe von A. W. HOFMANN, daſs das Tetrāthylphosphoniumhydrat beim Erhitzen in Äthan und Triäthylphosphinoxyd zersetzt wird, und zwar quantitativ. Das Chlorid $P(C_2H_5)_4Cl$ wird quantitativ in salzsaures

Triäthylphosphin und Äthylen zersetzt. Beim Erhitzen des Carbonats wurde Triäthylphosphin zusammen mit dessen Oxyd, Diäthylketon, Kohlensäure und Butan erhalten, während nach HOFMANN und nach CAHOURS Triäthylphosphin und Äthylcarbonat entstehen. Das saure Carbonat verhält sich ähnlich. Das Acetat scheint sich in zweierlei Weise zu zersetzen, nämlich teilweise in Triäthylphosphinoxyd und Methyläthylketon und teilweise in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Äthylen und Methan. Das Benzoat wird in ähnlicher Weise in Äthylphenylketon und Benzol zersetzt. Das Oxalat zerfällt bei 200 bis 300° in Triäthylphosphin und dessen Oxyd, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure und vielleicht auch Diäthylketon. Wird das Oxalat auf 160° mit der geringsten Spur Schwefel erhitzt, so tritt eine tiefgehende Blaufärbung auf, welche bald grün und dann gelb wird. Diese Reaktion eignet sich zum *Nachweis des Schwefels*. Das Sulfat giebt Triäthylphosphinsulfid und -oxyd, nebst kohligen Produkten. Eine konzentrierte Lösung des Cyanids zersetzt sich beim Erhitzen und giebt Triäthylphosphinoxyd, Äthan und Cyanwasserstoff, sowie eine kleine Menge einer Verbindung, welche Propionitril zu sein scheint. Das Jodid zersetzt sich in verwickelter Weise und giebt kohlige Produkte. (Chem. N. **53**. 128. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

Alexander Herzfeld, *Über eine neue Verbindung des Zuckers.* Suspendiert man trockenes, fein zerteiltes Monosaccharat in wasserfreiem Alkohol und leitet in die abgekühlte Masse trockenes Salzsäuregas, so löst sich, ohne dafs Inversion eintritt, der Zuckergehalt auf, nach einiger Zeit tritt dann die Abscheidung eines Niederschlages ein, dessen Kalkgehalt darauf hindeutet, dafs eine Chlorcalcium-Doppelverbindung eines Äthyläthers der Saccharose entstanden ist. Da die Verbindung aufserordentlich hygroskopisch ist, erscheint es schwierig, ihre Zusammensetzung direkt zu ermitteln, und hat Vf. daher versucht, in derselben Weise, wie HEINTZ bei Darstellung des Zuckersäureäthers angegeben hat, durch Behandeln mit schwefelsaurem Natron die Lösung des Salzes zu zersetzen und aus dem gebildeten Gemenge von Chlornatrium und Gips die entstandene Verbindung des Zuckers mit Äther zu extrahieren. Da dieselbe jedoch in letzterem Lösungsmittel unlöslich ist, versagte diese Methode, und hat der Vf. deshalb das Chlorcalcium duch Behandlung der wässerigen Lösung der Doppelverbindung mit schwefelsaurem Silber zersetzt und vom gebildeten Chlorsilber und Gips die organische Substanz mit Alkohol getrennt. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein süfs schmeckender Sirup, dessen Elementarzusammensetzung mangels an Material Vf. noch nicht genau feststellen konnte, so dafs er also mit Sicherheit noch nicht zu sagen vermag, ob wirklich ein Äther des Zuckers entstanden ist, oder ob nur eine Doppelverbindung des Zuckers mit Chlorcalcium vorliegt. Das erhaltene Produkt reduziert FEHLING'sche Lösung erst nach der Inversion. Da die Bildung von derartigen Äthern die Frage nach der Konstitution der Zuckerkalkverbindungen endgültig entscheiden würde, solchen Körpern vielleicht auch praktische Wichtigkeit zukommen kann, so beabsichtigt Vf., die Untersuchung behufs Aufklärung der Natur der Substanz fortzuführen.

Auch aus Glykose, sowie aus Lävulose sind bei gleicher Behandlung ähnliche Chlorcalciumverbindungen entstanden, deren Untersuchung BRUNS und WINTER vornehmen werden. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **23**. 117.)

Alexander Herzfeld und **Heinrich Winter**, *Über Lävulose. 4. Abhandlung. A. Oxydation der Lävulose.* Vor Kurzem (S. 187) haben HERZFELD und BÖRNSTEIN gezeigt, dafs bei der Oxydation der Lävulose mittels Quecksilberoxyd und Barytwasser der Hauptmenge nach normale Trioxybuttersäure gebildet wird. Inzwischen ist festgestellt worden, dafs auch die bei der Oxydation der Lävulose durch Brom entstehende Säure mit der Trioxybuttersäure identisch ist. Nachdem das Resultat neuerlich (Ber. Chem. Ges.) durch HÖNIG bestätigt worden ist, geben die Vf. einen kurzen Überblick über ihre Versuche mit Brom.

Zu einer Lösung von Lävulose wurde in kleinen Portionen Brom zugesetzt und damit so lange fortgefahren, als noch eine Absorption desselben statt hatte; es vergingen darüber mehrere Wochen. Die bromierte Lösung wurde darauf in derselben Weise wie bei der Darstellung der Glykonsäure zur Entfernung des Broms successive mit Bleiglätte und Silberoxyd behandelt und das Filtrat eingedampft. Dieses Filtrat, welches ein Gemenge freier Säuren darstellte, wurde zunächst wiederholentlich mit Wasser eingedampft, um die gebildete Ameisensäure zu verflüchtigen, und darauf mit Äther ausgeschüttelt, um die Glykolsäure zu entfernen, kurz, es wurde genau in derselben Weise damit verfahren, wie seiner Zeit mit den Oxydationsprodukten der Lävulose mittels Quecksilberoxyd und Barytwasser, nur dafs von der Untersuchung der so entfernten Produkte, die ja schon von KILIANI ausgeführt worden ist, Abstand genommen wurde. Nach häufigem Ausschütteln mit Äther blieb eine stark saure Flüssigkeit zurück, deren Menge zu der Gesammtmenge der Oxydationsprodukte jedoch verschwindend klein war. FEHLING'sche

Lösung wurde durch dieselbe stark reduziert, ein Zeichen, daſs noch viel Lävulose zugegen war. Um diese zu entfernen, wurde die freie Säure mittels kohlensaurem Kalk in das Kalksalz übergeführt, letzteres aus der wässerigen Lösung mit starkem Alkohol gefällt und wiederholt mit absolutem Alkokol ausgekocht, bis alle Lävulose entfernt war, und dann nach häufigem Lösen mit Wasser und vorsichtigem Fällen mit Alkohol ein weiſses Salz erhalten, welches ganz das Aussehen des trioxybuttersauren Kalkes zeigte. Wie schlecht die Ausbeute war, erhellt daraus, daſs aus der ganzen Operation nur Substanz für wenige Analysen gewonnen wurde. Dieselben ergaben, daſs in der That trioxybuttersaurer Kalk vorlag.

Beim Trocknen, welches vorsichtig zunächst einige Stunden bei 60°, dann bei 110° ausgeführt wurde, verlor die Substanz, welche schon längere Zeit an der Luft gelegen hatte, nur noch zwei Mol. Krystallwasser, während Herzfeld und Börnstein in dem frisch dargestellten Salz $4H_2O$ gefunden haben. Wird das Trocknen in so vorsichtiger Weise vorgenommen, wie eben angegeben, so bläht sich dabei die Substanz nicht zu hohlen Tröpfchen auf, und es tritt auch nicht so leicht Braunfärbung derselben ein, wie früher beobachtet wurde.

Der Umstand, daſs Trioxybuttersäure in so geringer Menge bei der Oxydation der Lävulose mit Brom und Silberoxyd erhalten wird, ist Schuld daran, daſs dieses wichtige Spaltungsprodukt dabei bis jetzt gänzlich übersehen worden ist. Auch bei der Oxydation mit Salpetersäure wird dieselbe wohl zweifellos als intermediäres Produkt gebildet werden, wenn schon es von vornherein schwierig scheint, festzustellen, ob hier die Salpetersäure vollständig zerstörend darauf wirkt. Die Vff. erinnern daran, daſs aus den Oxydationsprodukten der Glykose mit Salpetersäure bis jetzt nur Zuckersäure, nicht aber die zuerst entstehende Glykonsäure erhalten werden konnte. Ein Versuch, die Trioxybuttersäure mittels Salpetersäure aus Lävulose darzustellen, hat denn auch zu keinem positiven Resultat geführt.

Bezüglich der Eigenschaften der freien Trioxybuttersäure holen die Vff. nach, daſs die Lösungen der Säure eine deutliche Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls nach rechts hervorbringen, $\alpha[_D]$ ist noch nicht genau bestimmt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension des Kalksalzes in absolutem Alkohol fällt die Doppelverbindung des Chlorcalciumäthyläthers $(C_3H_4(OH)_3CO_2.C_2H_5)_2 + CaCl_2)$ als weiſser krystallinischer Niederschlag aus.

Bruhns hat die Oxydation auch der Glykose mit Silberoxyd und Barytwasser vorgenommen und ist dabei zu dem Resultat gekommen, daſs aus dieser Zuckerart höchst wahrscheinlich gleichfalls vorwiegend Trioxybuttersäure gebildet wird, welche nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen mit der aus Lävulose dargestellten völlig identisch zu sein scheint. Auch hier wird nebenbei Glykolsäure gebildet, welche von Bruhns isoliert und analysiert worden ist.

Die Bildung von Trioxybuttersäure bei der Oxydation der Inversionsprodukte der Saccharose ist von vielfachem Interesse. Um zunächst das Praktische voranzustellen, so stellt die Trioxybuttersäure einen Bestandteil der Melasse vor, welcher von wesentlichem Einfluſs auf die Natur derselben ist. Daſs dieselbe darin vorkommt, scheint ganz zweifellos, da die Bedingungen zur Oxydation des Zuckers in alkalischer Lösung im Betriebe der Fabrikation in reichem Maſse vorliegen. Eine Bestätigung unserer Ansicht erblicken wir in der Beobachtung Nencki's, welcher unter den Einwirkungsprodukten des Alkalis auf Glykose bei Bruttemperatur eine Säure erwähnt, die er nicht näher untersucht hat, die aber vermutlich mit Trioxybuttersäure identisch ist. Das Vorkommen trioxybuttersaurer Salze in der Melasse ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil diese Salze in viel höherem Grade, als die bis jetzt isolierten Bestandteile als melassebildend bezeichnet werden müssen. Abgesehen vom Kalksalz, welches sehr schwierig krystallisiert, stellen sich alle bis jetzt untersuchten Salze als unkrystallisierbare Gummi dar, welche von groſser Löslichkeit im Wasser sind, und die Krystallisation des beigemengten Zuckers hemmen.

Indem die Trioxybuttersäure als Oxydationsprodukt des Zuckers in alkalischer Lösung in so vorwiegender Menge entstehen kann, verdient sie ferner vom physiologischen Standpunkte aus das gröſste Interesse, da dieselbe unter den Zersetzungsprodukten des Zuckers im Blut auftreten wird.

Endlich wirft ihre Bildung ein neues Licht auf das immer noch so dunkle Gebiet der Kohlehydrate, über deren Konstitution wir leider noch so wenig wissen. Aus ihrem Auftreten bei der Oxydation der Lävulose konnte gefolgert werden, daſs dieser Zuckerart eine durch die Formel:

$$CH_2OH-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$$

ausgedrückte Konstitution zukommt. Die Beobachtung, daſs die Glykose wahrscheinlich

gleichfalls Trioxybuttersäure unter denselben Bedingungen giebt, macnt es freilich zweifelhaft, ob es überhaupt gestattet ist, von der Bildung, resp. Konstitution der Trioxybuttersäure aus einen Rückschlufs auf die Zusammensetzung des Ausgangsprodukts zu machen. Endgültigen Wert werden solche Schlüsse selbstverständlich auch dann erst haben können, wenn die Konstitution der gebildeten Trioxybuttersäure auf das sorgfältigste festgestellt worden ist, und wird dann auch erst die Frage zu diskutieren sein, wie weit deren Wert durch mögliche Umlagerungen beeinträchtigt ist. Augenblicklich mufs man entweder für die Glykose dieselbe Formel, welche für die Lävulose oben angegeben ist, annehmen, oder sie als Aldehyd: $CH_2OHCHOHCHCH\,CHOHCHOHCOH$ betrachten. Die erste Formel hat bereits ZINKE für die Glykose als möglich erklärt und insbesondere für die Bildung der Glykonsäure $CH_2(OH)C_4H_4(CH)_4CO_2H$ daraus eine plausible Erklärung gegeben. ZINKE fand, dafs Körper, welche die Gruppe $-CO-CH_2(OH)$ enthalten, sich wie richtige Aldehyde bei der Oxydation verhalten, dafs beispielsweise der Körper $CH_3-CO-CH_2OH$ das Acetylcarbinol, dabei $CH_3-CHOH-CO_2H$ Milchsäure giebt; in analoger Weise könnte also aus Glykose Glykonsäure gebildet werden. Es sprechen aber eine Menge Thatsachen dafür, dafs die Lävulose eine ganz andere Konstitution als die Glykose besitzt. Um die Verschiedenheiten in dem Verhalten beider Zucker zu erklären, genügt die Annahme nicht, welche im übrigen begründet zu sein scheint, dafs beide Körper in Wirklichkeit nicht die Formel $C_6H_{12}O_6$ besitzen, sondern sehr hohe Kondensationsprodukte, und zwar verschieden hohe von dieser Grundzusammensetzung vorstellen, so dafs man also beispielsweise die Lävulose $n(C_6H_{12}O_6)$, die Glykose $m(C_6H_{12}O_6)$ schreiben könnte. Der Umstand, dafs die Lävulose nicht in Glykonsäure übergeführt werden konnte, zwingt schliefslich doch, für die Glykose vorläufig die zweite Formel beizubehalten, wenn schon für die Spaltung in Trioxybuttersäure und Glykolsäure die Erklärung mangeln würde.

Hoffentlich giebt die Oxydation der Maltose, Laktose und Arabinose mit Quecksilberoxyd und Barytwasser, welche sobald als möglich vorgenommen werden soll, Aufschlufs; sollte dabei ebenfalls Trioxybuttersäure gebildet werden, so liefse sich annehmen, dafs dieselbe ebenso wie die Lävulinsäure von TOLLENS aus allen Kohlehydraten erhalten wird, dafs also ihre Entstehung aus einem Körper der Gruppe keinen Schlufs auf Unterschiede seiner Konstitution von derjenigen der anderen gestattet.

B. *Spezifische Drehung der Lävulose.* Die durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gewonnene Lävulose lenkt in wässeriger Lösung bei einer Konzentration von 20 p. c. und einer Temperatur von 20° den polarisierten Lichtstrahl um $[\alpha]_D = -71{,}4°$ ab. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **23**. 108—117.)

Alois Smolka, *Über einige neue Pikrate.* Pikrinsaures Äthylamin $C_2H_5NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$; dargestellt durch Einwirkung von trocknem Äthylamingas auf eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure. Aus einer alkoholischen Lösung prismatische gelbe Krystalle, an den Endflächen rot, aus wässeriger Lösung dünne, lange, gelbe Prismen ohne rote Endflächen. Bei raschem Abkühlen verfilzte, gelbe, haarfeine Nadeln, löslich in Alkohol von 96 p. c. (1 Tl. Salz in 30,7 Tln. Alkohol bei 16°), löslich in Wasser (1 Tl. Salz in 66,7 Tln. Wasser bei 16°).

Pikrinsaures Asparagin $C_4H_8N_2O_3.C_6H_2.(NO_2)_3OH$ entsteht durch Eintragen von Asparagin in heifse alkoholische Pikrinsäure; krystallisiert aus Alkohol in schönen gelben Prismen von lebhaftem Glanz mit grünem und violettem Schimmer, aus Wasser in feinen, gelben Nadeln, löslich in Alkohol (1 Tl. in 44,48 Tln. bei 16,5°), löslich in Wasser, (1 Tl. in 81,8 Tln. bei 14,5°) zersetzt sich aber bei etwa 180° unter Braunfärbung, wobei Pikrinsäure sublimiert.

Pikrinsaurer Harnstoff $CO(NH_2)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ wurde durch Vermischen und Verdunsten von alkoholischen Lösungen, welche Harnstoff und Pikrinsäure in äquivalenten Mengen enthielten, erhalten. Feine gelbe, nadelförmige Krystalle mit seideähnlichem Glanz und violettem Schimmer, löslich in Alkohol (1 Tl. in 16,385 Tln. bei 18°), löslich in Wasser (1 Tl. in 54 Tln). Beim Verdunsten der wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein; es scheidet sich zuerst Pikrinsäure in Nadeln und später Harnstoff in langen Krystallen aus.

Pikrinsaures Anilin $C_6H_5NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet sich beim Abkühlen einer heifsen alkoholischen Pikrinsäurelösung, die mit etwas weniger Anilin als der äquivalenten Menge entspricht, vermischt ist. Aus Alkohol umkrystallisiert: durchsichtige Krystalle, die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden braungelb sind, löslich in Alkohol (1 Tl. in 11,9 Tln. bei 15°), löslich in Wasser (1 Tl. in 222,1 Tln. bei 17,5°).

Pikrinsaures Paratoluidin $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsteht ähnlich wie das vorige. Aus Alkohol umkrystallisiert: lange, flache, leicht zerbrechliche Prismen von lichtgelber Farbe mit schönem grünen und violetten Reflex; löslich in Alkohol (1 Tl. in 4,29 Tln. bei 18°), löslich in Wasser (1 Tl. in 185 Tln. bei 18,5°).

Pikrinsaures α-Naphtylamin $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3HO$ scheidet sich aus einer gemischten alkoholischen Lösung von äquivalenten Mengen Pikrinsäure und Naphtylamin als feines, grüngelbliches Metallpulver ab, aus Alkohol umkrystallisiert grüngelbe, stark glänzende Prismen, löslich in Alkohol (1 Tl. in 24,82 Tln. bei 20°), löslich in Wasser (1 Tl. in 1114,5 Tl. bei 20°); in heißem Wasser leichter löslich; Schmelzpunkt 161°.

Pikrinsaures Diphenylamin wurde durch Verdunsten einer sehr konzentrierten, gemischten Lösung von Pikrinsäure und Diphenylamin in Form dünner, rhombisch-geformter, braunschwarzer Tafeln erhalten. Dieselben zersetzen sich in der Lösung teilweise, sowie beim Übergießen mit kaltem Wasser; sie konnten nicht analysiert werden.

Negative Resultate ergaben die Versuche, die Pikrinsäure mit Terpentinöl und Kampher zu verbinden.

Das allgemeine Verhalten der beschriebenen Salze weicht von jenem der übrigen Pikrate nicht ab; beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich ruhig; beim raschen Erhitzen erfolgt die Zerlegung unter Verpuffung, am heftigsten beim pikrinsauren Äthylamin; dabei stoßen sie einen dicken, gelben Rauch aus. Die Pikrate mit schwachen Basen werden durch Behandeln mit Wasser mehr oder minder leicht zersetzt, woraus sich die Notwendigkeit ergiebt, dieselben aus alkoholischen Lösungen darzustellen; daß sie durch Zusatz von Laugen unter Freiwerden der Basis zerlegt werden, ist nach dem Gesagten selbstverständlich.

Endlich wurden die alkoholischen Lösungen dieser Pikrate anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; dies geschah in der Absicht, um sie durch eine derartige Behandlung in die korrespondierenden Salze der Pikraminsäure überzuführen; indessen trat in keinem Falle die für die pikraminsauren Salze charakteristische Rotfärbung der Lösung ein. Nach Zusatz von Ammoniak zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung stellte sich allerdings die rote Farbe sofort intensiv ein, aber sie rührte von pikraminsaurem Ammoniak her; denn als z. B. eine solche Lösung des Naphtylaminpikrats in gelinder Wärme verdunstet wurde, war neben dunklem pikraminsauren Ammoniak ausgeschiedenes lichtes Naphtylamin sehr deutlich zu erkennen und verriet sich schon durch seinen Geruch ganz sicher. (Monh. **6.** 915—26. Bielitz, Staatsgewerbeschule.)

M. Striegler, *Über die Melanurensäure.* Die Methode, nach welcher der Vf. völlig reine Melanurensäure gewann, gründet sich auf die Darstellung der schwefelsauren Melanurensäure und Verwandeln derselben in melanurensaures Ammon. Das dazu nötige Melam wurde durch Erhitzen von Rhodanammonium (meist 400 g) in einem geräumigen hessischen Tiegel, bis sich keine flüchtigen Produkte mehr entwickelten, erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 25 p. c. Das Produkt eignet sich sehr gut zur Darstellung der Melanurensäure. 109 g desselben werden in einen Kolben von etwa 1 l Kapazität gegeben und nach und nach 300 g konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Die Masse erhitzt sich unter Entwicklung sehr bedeutender Mengen eines brennbaren Gases (CS_2), und schließlich löst sich das Melam fast vollständig auf. Die Lösung wird im Sandbade erhitzt, bis sich wieder starke Gasentwicklung zeigt (etwa bei 190°), nach fünf Minuten dauernder Einwirkung erkalten gelassen und schließlich unter fortwährendem Umrühren in ein geräumiges Becherglas, das 1 l Wasser enthält, eingegossen. Die Lösung ist meist vollständig klar, doch nach 24stündigem Stehen haben sich Krystalle von schwefelsaurer Melanurensäure ausgeschieden, die gelbliche Krusten oder sehr schöne, kugelige Aggregate bilden.

Die Krystalle werden abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht in einer Reibschale zu einem feinen Brei zerrieben. Die Masse wird mit konzentriertem Ammoniak bis zur völligen Auflösung gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Erkalten prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus. Ist die Lösung nur einigermaßen konzentriert, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer verfilzten Krystallmasse. Die Nadeln werden über Glaswolle abgesaugt, erst an der Luft, und dann bei 100° getrocknet. Schon an der Luft zerfallen sie zu einem zarten, weißen Pulver, das, bei 100° getrocknet, reine Melanurensäure darstellt. Die Ausbeute betrug 40 g auf 100 g Melam oder 400 g Rhodanammonium, demnach 40 p. c. des Melams oder 10 p. c. des angewandten Rhodanammoniums.

Die reine Melanurensäure ist ein weißes, kreideähnliches Pulver, in Wasser nur sehr wenig, in den übrigen, gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln gar nicht löslich. Dagegen giebt sie schon mit sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure eine dickflüssige Lösung; verdünnte Schwefelsäure löst sie nur schwierig in der Kälte, leichter in der Wärme auf, ebenso verhält sich Essigsäure; Salpetersäure und Salzsäure lösen sie sehr leicht auf; noch leichter aber die Alkalien und Ammoniakflüssigkeit.

Mit verdünnten Säuren, schon mit Essigsäure, längere Zeit gekocht, zersetzt sie sich in Ammoniak und Cyanursäure, durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge findet dieselbe Zersetzung statt, dagegen konnte selbst nach mehrtägigem Kochen mit Barythydrat oder Kalkhydrat eine Bildung von Cyanursäure nicht nachgewiesen werden.

Die Melanurensäure kann als Säure, sowie auch als Base in den Salzen fungieren.

A. *Salze, in denen die Melanurensäure als Basis fungiert:* Sulfat $C_6N_8H_8O_4.H_2SO_4 + 3H_2O$; Nitrat $C_6N_8H_8O_4.2HNO_3$; Chlorhydrat $C_6N_8H_8O_4 + 2HCl$.

B. *Salze, in denen sie als Säure fungiert.* Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen Salze, solche mit einem, und solche mit zwei Atomen Metall (M^I). Das Studium dieser Salze ergab, dafs nicht sämtlicher Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann, sondern höchstens der vierte, dann auch der achte Teil. Die bisher übliche Formel der Melanurensäure:

$$C_3N_4H_4O_2 = C_3N_3{(OH)_2 \atop NH_2}$$

(Monoamid der Cyanursäure)

scheint somit diesem Verhalten zu widersprechen; die verdoppelte Formel: $C_6N_8H_8O_4$ trägt den Thatsachen besser Rechnung. Demgemäfs wird das Schema für die Reihe der neutralen melanurensauren Salze durch folgende Formel ausgedrückt: $C_6N_8H_6M^I_2O_4$. Das allgemeine Symbol der sauren melanurensauren Salze ist dann: $C_6N_8H_7M^IO_4$.

Die neutralen Salze entstehen durch Auflösen der Melanurensäure in den Lösungen der betreffenden Basen; resp. durch Fällen des melanurensauren Natrons mittels der betreffenden Salze.

Die sauren Salze, von denen Vf. allerdings bis jetzt nur das Natron-, Kali-, Ammon- und Silbersalz darstellen konnte, entstehen auf verschiedenem Wege; das Kali- und Natronsalz durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen der neutralen Salze; das Ammonsalz durch Lösen von Melanurensäure in verdünntem Ammoniak, und das Silbersalz durch Lösen von melanurensaurem Silber in Ammoniak.

Neutrales melanurensaures Natrium $C_6N_8H_6Na_2O_4 + 6H_2O$; saures melanurensaures Natrium $C_6N_8H_7NaO_4 + 5H_2O$; neutrales Kaliumsalz $C_6N_8H_6K_2O$; saures Kaliumsalz $C_6N_8H_7KO_4$; neutrales Ammoniumsalz $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 + 5H_2O$; saures Ammoniumsalz $C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 1^1/_2H_2O$; Calciumsalz $C_6N_8H_6CaO_4$; Bariumsalz $C_6N_8H_6BaO_4 + 2^1/_2H_2O$; neutrales Silbersalz $C_6N_8H_6Ag_2O_4$; saures Silbersalz $C_6N_8H_7AgO_4 + 1^1/_2H_2O$.

Durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Melanurensäure bildet sich Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid. Gegen die sonstigen Reagenzien verhält sich die Säure sehr indifferent. (Journ. prakt. Chem. **33**. 160—180).

A. Hatschek und **A. Zega**, *Über die Einwirkung von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon.* Nach den Untersuchungen von A. Calm (Ber. Chem. Ges. **16**. 2786) geht das Resorcin und ebenfalls das Hydrochinon beim Erhitzen mit Anilin, am besten bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen, zuerst in ein Oxydiphenylamin und dann in ein diphenyliertes Phenylendiamin über.

Mit p-Toluidin reagieren beide Dioxybenzole in analoger Weise.

Werden sie mit p-Toluidin und mit p-Toluidin und Chlorcalcium auf 260—270° erhitzt, so entsteht viel Meta-, resp. Paraoxyphenyl-p-tolylamin, dagegen wenig ditolyliertes Meta-, resp. Paraphenylendiamin. Offenbar erfolgen diese Metamorphosen im Sinne nachstehender Gleichungen:

$$C_6H_4{<}{OH \atop OH} + HN{<}{C_7H_7 \atop H} = C_6H_4{<}{N(C_7H_7)H \atop OH} + H_2O$$

Resorcin — m-Oxyphenyl-p-tolylamin
Hydrochinon. — p-Oxyphenyl-p-tolylamin.

$$C_6H_4{<}{N(C_7H_7)H \atop OH} + HN{<}{C_7H_7 \atop H} = C_6H_4{<}{N(C_7H_7)H \atop N(C_7H_7)H} + H_2O$$

Di-p-tolyl-m-phenylendiamin
Di-p-tolyl-p-phenylendiamin.

Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-p-tolylamin betrug gegen 60 p. c., diejenige an der isomeren p-Oxy-p-Verbindung nahezu 80 p. c. der berechneten Menge.

Resorcin und Hydrochinon treten mit dem p-Toluidin auch direkt, beim anhaltenden Erhitzen auf 300°, in Wechselwirkung unter ganz überwiegender Bildung der Oxyamine.

Wo es auf die Gewinnung speziell der Diamine ankommt, wird vorteilhaft nicht Chlorcalcium allein, sondern eine Mischung von Chlorcalcium mit Chlorzink oder ausschliefslich Chlorzink angewandt. Im letzten Falle ist eine Temperatur von 220°, im vorletzten eine solche von 240° nicht zu überschreiten, weil sonst viel unerquickliche Substanz entsteht. (Ausbeute an Ditolyl-m-phenylendiamin gegen 50 p. c., an dem isomeren Parakörper gegen 80 p. c. des möglichen Betrages.)

Die zwei Oxyphenyltolylamine verhalten sich zugleich wie einwertige Phenole und

schwache einsäurige Basen, die ditolylierten Phenylendiamine ausschließlich wie schwache zweisäurige Basen.

Durch Zinkstaub bei schwacher Glühhitze werden beide Oxyphenyltolylamine übereinstimmend zu Phenyl-p-tolylamin reduziert.

m-Oxyphenyl-p-tolylamin: $C_6H_4\left\langle{N(C_7H_7)H \atop OH}\right.$. Krystallisiert in kleinen, farblosen Nadeln bis kurzen Prismen, schmilzt bei 91—92° und siedet unzersetzt bei 350°. Löst sich leicht in Weingeist, Äther, Benzol, Aceton u. s. w., aber wenig in Petroläther.

Dargestellte Derivate.

		Schmelzpunkt
Salzsaures Salz	$C_{13}H_{13}NO.HCl$	—
Formylverbindung	$C_{13}H_{12}(CHO)NO$	145°
Dibenzoylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$	106°
Dinitrodibenzoylverbindung . . .	$C_{13}H_9(NO_2)_2(C_7H_5O)_2NO$	110°
Nitrosoverbindung	$C_{13}H_{12}(NO)NO$	105°
		Siedepunkt
Diäthylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2NO$	340°

Di-p-tolyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4\left(N\left\langle{C_7H_7 \atop H}\right.\right)_2$. Bildet lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 137°. Destilliert nicht ohne Zersetzung. Wird von Weingeist, Benzol und Eisessig in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich gelöst. Dargestellt wurden:

		Schmelzpunkt
Salzsäureverbindung	$C_{20}H_{20}N_2.2HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$	176°
Dibenzoylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$	152°
Dinitrosoverbindung	$C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$	gegen 150°
		Siedepunkt
Dimethylderivat	$C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$	398—400°.

p-Oxyphenyl-p-tolylamin: $C_6H_4\left\langle{N(C_7H_7)H \atop OH}\right.$. Krystallisiert in weißen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 122°, siedet zwischen 350° und 360°. Ist in kaltem Alkohol und Benzol, auch in heißem Eisessig reichlich löslich, wenig in kaltem.

Dargestellte Derivate.

		Schmelzpunkt
Salzsaures Salz	$C_{13}H_{13}NO.HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_2H_3O)_2NO$	101°
Dibenzoylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$	169°
Nitrosoverbindung	$C_{13}H_{12}(NO)NO$	130°
		Siedepunkt
Dimethylderivat	$C_{13}H_{11}(CH_3)_2NO$	330°
Diäthylderivat	$C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2NO$	340°.

Di-p-tolyl-p-phenylendiamin: $C_6H_4\left(N\left\langle{C_7H_7 \atop H}\right.\right)_2$. Krystallisiert aus Benzol oder Alkohol in silberglänzenden, farblosen Blättern. Schmelzpunkt 182°. Löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, reichlicher in den warmen Flüssigkeiten, besonders in Benzol, ist fast unlöslich in Petroläther.

Dargestellte Derivate.

		Schmelzpunkt
Salzsäureverbindung	$C_{20}H_{20}N_2.2HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$	172—173°
Dibenzoylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$	222°
Dinitrosoverbindung	$C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$	151°
Dimethylverbindung	$C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$	154°.

Beim Erhitzen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins mit Anilin oder mit o-Toluidin und Chlorzink plus Chlorcalcium entstanden nicht gemischte Diamine, sondern je zwei einfache Basen, nämlich: einerseits Diphenyl-p-phenylendiamin und Di-p-tolyl-p-phenylendiamin, andererseits letzteres Diamin neben Di-o-tolyl-p-phenylendiamin.

Die weitere Untersuchung der Reaktionsverhältnisse und Derivate des gut charakterisierten und leicht zugänglichen Di-p-tolyl-p-phenylendiamins bietet ohne Zweifel manches Interesse und soll darüber später berichtet werden. (Journ. prakt. Chem. **33.** 209—41. Zürich. Universitäts-Laboratorium.)

Karl Elbs, *Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone.* Bei Gelegenheit der Untersuchungen über Triphenylmethan und einige seiner Homologen bedurfte der Vf. aufser der gewöhnlichen Methode zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethangruppe — Einwirkung von Chloroform oder Chlorpikrin auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid — noch andere Verfahren, weil das ersterwähnte nur solche homologe Triphenylmethane liefert, welche am Methankohlenstoffatom 3 gleiche aromatische Reste gebunden enthalten. Von den vielen bekannten Darstellungsweisen erschienen folgende praktisch brauchbar:

1. Die Umsetzung von Benzalchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid. (Böttinger, Ber. Chem. Ges. **12.** 976.)

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5 . CH(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

2. Die Kondensation sekundärer aromatischer Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Phosphorpentoxyd. (Baeyer und Hemilian, Ber. Chem. Ges. **7.** 1204.)

$$C_6H_5.CHOH.C_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5.\overset{C_6H_5}{CH}.C_6H_5 + H_2O.$$

3. Die Zersetzung der β-Pinakoline durch Alkalien. (Thörner und Zincke, Ber. Chem. Ges. **10.** 1475; **11.** 65.)

$$(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_3.CH + C_6H_5.COOH.$$

Die erste Synthese erwies sich der schlechten Ausbeute wegen als ungeeignet. Günstigere Resultate lieferten die beiden anderen. Das ursprüngliche Ausgangsmaterial für dieselben bildet das Benzophenon und seine Homologen. Zur Gewinnung dieser Ketone konnte nur die Friedel-Crafts'sche Synthese in Betracht kommen, welche schon vielfach dazu gedient hatte, jedoch ohne dafs bisher in allgemeinerer Weise die günstigsten Versuchsbedingungen festgestellt und genaue, ins einzelne gehende Angaben darüber bekannt gemacht wurden. Das nächste Ziel der Untersuchung war also, für die Darstellung der aromatischen Ketone mittels der Reaktion von Friedel und Crafts ein Verfahren auszuarbeiten, welches in weiterem Umfange zuverlässig brauchbar war. Dieses Ziel liefs sich in befriedigender Weise erreichen, und da infolge dessen eine Reihe von Ketonen in gröfserer Menge zur Verfügung standen, so wurden dieselben nicht lediglich in oben erwähntem Sinne zur Synthese von Homologen des Triphenylmethans verwendet, sondern auch, sofern sie wenig oder gar nicht bekannt waren, anderweitig untersucht, so betreffs ihrer Fähigkeit, durch Kondensation unter Wasseraustritt homologe Anthracene zu bilden.

Verfahren zur Darstellung der Homologen des Benzophenons. Kohlenwasserstoff und Säurechlorid werden in äquivalenten Mengen gemischt und nötigenfalls so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, dafs eine klare Lösung entsteht. In einen geräumigen, mit Rückflufskühler versehenen Kolben giefst man eine dem Volum obiger Mischung entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff, trägt ungefähr so viel Chloraluminium ein, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht, und giebt durch den Kühler in kleinen Mengen das Gemisch zu, indem man jeweils abwartet, bis die unter starker Säureentwickelung und freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaktion nachgelassen hat. Wenn alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäurentwickelung nahezu aufhört. Nach dem Erkalten giefst man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab und schüttelt um; nach Ablauf der stürmischen Einwirkung wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Reaktion mehr stattfindet und destilliert hierauf mit Wasserdampf. Dadurch zersetzt sich allenfalls noch vorhandenes Säurechlorid; Schwefelkohlenstoff und noch unangegriffener Kohlenwasserstoff gehen vollständig, die aus dem Säurechlorid entstandene Säure je nach Umständen ganz oder teilweise über, während die Homologen des Benzophenons, welche nur spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig sind, als braungefärbte, schwere Öle oder gelbe, butterartige Massen zurückbleiben. Man giefst die überstehende wässerige Chloraluminiumlösung ab, so gut es angeht, setzt sehr verdünnte rohe Salzsäure zu und leitet nochmals $^1/_2$ Stunde lang Dampf ein; dann wird die wässerige Flüssigkeit wieder abgegossen, das Keton mit Wasser gewaschen, sehr verdünnte Natronlauge zugegeben, wiederum $^1/_2$ Stunde lang Dampf eingeleitet und mit Wasser gewaschen. Man trennt nun das Keton im Scheidetrichter vom Wasser, erwärmt es, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, kurze Zeit auf 110°

und unterwirft es der fraktionierten Destillation. In Fällen, wo das Vorhandensein von Isomeren ausgeschlossen ist, bleibt schon bei der ersten Destillation der Siedepunkt fast ganz konstant. Die Ausbeute an reinen Ketonen beträgt 50 % bis 80 % der berechneten.

Alle bei der Ausführung der Synthese in Anwendung kommenden Gefäfse und Substanzen müssen natürlich gut getrocknet sein. Um während der Darstellung das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu verhindern, empfiehlt es sich, in das Gasleitungsrohr, welches aus dem obern Ende des Kühlers den Chlorwasserstoff wegführt, ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs ist eine dreifache; fürs erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langsame, ruhige Umsetzung sichert; dann hält er beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigsten Höhe von 50° und schliefslich verhindert er, dafs bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse ein Teil der letzteren verharzt; spezielle Versuche, wobei vor dem Wasserzusatz der Schwefelkohlenstoff abdestilliert wurde, zeigten, dafs gerade der letzterwähnte Umstand recht wesentlich ist, zumal neben der Verharzung der Ketone noch eine teilweise Zersetzung eintritt. Reine Ketone, mit Chloraluminium gemischt und mit Wasser versetzt, liefern neben Harzen mehr oder weniger Kohlenwasserstoff und Säure, indem beispielsweise nach folgender Gleichung Umsetzung stattfindet:

$$C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_5.COOH.$$

Die Menge des Aluminiumchlorids läfst sich in manchen Fällen bis auf die Hälfte vom Gewichte des angewandten Säurechlorids ermäfsigen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute. Die zur Umsetzung nötige Zeit wechselt von $^1/_2$ bis 2 Tagen. Wenn die Reaktion, wie es mitunter vorkommt, in der Kälte nicht sofort von selbst eintritt, so genügt eine geringe Erwärmung, um sie einzuleiten.

Ein Auskochen des Rohproduktes mit verdünnter Salzsäure ist notwendig, um die Ketone frei von Thonerde zu erhalten; die ursprüngliche Reaktionsmasse scheint nämlich die Ketone gröfstenteils nicht im freien Zustande, sondern als Chloraluminiumverbindungen zu enthalten, welche allerdings sehr unbeständig sind, aber nur schwer sich vollkommen zersetzen; dazu kommt noch, dafs ausgeschiedenes Thonerdehydrat mit der organischen Substanz sich zu einer emulsionartigen Mafse innig mischt, durch die Salzsäure jedoch leicht in Lösung gebracht wird. Unterwirft man ein Keton, ohne es vorher mit Salzsäure ausgekocht zu haben, der Destillation, so tritt unter Thonerdeabscheidung eine mehr oder minder beträchtliche Verkohlung ein, wodurch die Ausbeute verringert und die Reindarstellung erschwert wird. Manche Homologe des Benzophenons werden durch heisse Salzsäure etwas angegriffen, weshalb man diese sehr verdünnt nehmen mufs und das Kochen damit nicht allzu lange fortsetzen darf. Das nämliche gilt für die Natronlauge, welche man in vielen Fällen zweckmäfsig durch Sodalösung ersetzt. Der Zusatz von Alkali dient zur volllständigen Entfernung der aus den Säurechloriden herrührenden organischen Säuren, was sich durch blofse Destillation mit Dampf nur sehr schwer erreichen läfst; bei der Darstellung symmetrischer Ketone mittels Phosgen unterbleibt er selbstverständlich.

Was den Umfang der Brauchbarkeit dieser eben beschriebenen Darstellungsmethode anbelangt, so giebt sie sehr gute Resultate bei Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei den komplizierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läfst. Im Kern halogenisierte Wasserstoffe reagieren schlecht, Nitrokörper gar nicht; im Molekül des Säurechlorids eingelagerte negative Atome oder Gruppen beeinträchtigen dagegen die Umsetzung gewöhnlich nicht.

Reduktion der aromatischen Ketone zu sekundären Alkoholen. Die Verwendung von Natriumamalgam ist zur Überführung gröfserer Mengen von Ketonen in die entsprechenden Alkohole unbequem und kostspielig; es wurde deshalb als Reduktionsmittel nach dem Vorgange von ZAGUMENNY (LIEB. Ann. **184**. 174) Zinkstaub und Kali angewendet. Folgendes Verfahren hat sich bewährt: 1 Tl. Keton wird in 10—20 Tln. Weingeist gelöst und 5—10 Tle. Zinkstaub nebst einigen Kubikzentimetern sehr konzentrierter wässriger Kalilauge zugegeben. Man läfst es einige Tage an einem warmen Orte stehen unter zeitweiligem Umschütteln und Zusatz von ein paar Tropfen Kalilauge. Erwärmung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler beschleunigt zwar die Reduktion, ist aber unnötig und insofern nachteilig, als leicht Verunreinigung des Produktes durch braunes Harz eintritt. Um den Alkohol rein zu gewinnen, giefst man die klare Lösung vom Zinkstaub ab, wäscht denselben noch mit etwas Weingeist aus und versetzt mit viel Wasser; das ausgefällte Carbinol wird destilliert oder umkrystallisiert. Da manche dieser Alkohole in Wasser merklich löslich sind, so erleidet man bei dem eben besprochenen Verfahren einen Verlust. Es läfst sich dies vermeiden, wenn man in die ursprüngliche Lösung

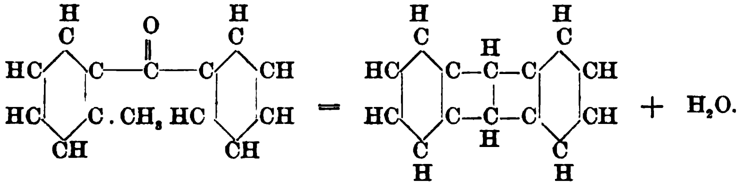
Kohlensäure einleitet, wodurch der gröfste Teil des Kalis und alles Zink als Carbonate ausgefällt werden, dann filtriert oder krystallisieren läfst oder destilliert. Man gewinnt 60 bis 80% der berechneten Menge an reinem Alkohol.

Die Kondensation der sekundären Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu homologen Triphenylmethanen wurde ganz nach den von Hemilian (Ber. Chem. Ges. **7.** 1204) veröffentlichten Angaben ausgeführt.

Darstellung der β-Pinakoline. Die Darstellung der β-Pinakoline geschah nach der von Thörner (Lieb. Ann. **189.** 110) zur Gewinnung des β-Phenyltolylpinakolins gegebenen Vorschrift durch Kochen der Ketone mit Zink und alkoholischer Salzsäure während mehrerer Tage. Es bilden sich bei dieser Reduktion ziemlich viele Nebenprodukte, und da die β-Pinakoline nicht unzersetzt destillierbar sind, auch meistens nur geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, so ist es manchmal schwer, sie rein zu erhalten. Aus diesem Grunde stellt man Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe fast ausnahmslos bequemer dar durch Kondensation sekundärer aromatischer Alkohole als durch Spaltung von β-Pinakolinen.

Synthese von Anthracenen durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen. Unsere Kenntnis der Homologen des Anthracens ist bis jetzt noch eine ziemlich lückenhafte; es rührt dies daher, dafs dieselben im Steinkohlenteer anscheinend nur in geringen Mengen auftreten, zu ihrer Gewinnung auf synthetischem Wege aber in weiterem Umfange praktisch brauchbare Methoden fehlen. Das Verfahren Liebermann u. Tobias (Berl. Chem. Ges. **14.** 795) — Wasserentziehung aus homologen Hydroanthranolen — liefert ausschliefslich Anthracene mit einer Seitenkette in γ-Stellung Eine Reihe anderer Bildungsweisen — durch Erhitzen in der Seitenkette halogenisierter Kohlenwasserstoffe unter Druck (Dorp, Lieb. Ann. **169.** 210) durch Einwirkung von Halogenmethanen auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium (Anschütz und Romig, Ber. Chem. Ges. **18.** 664. Elbs und Wittich, das. **18.** 348), durch Wasserstoffabspaltung aus homologen Diphenylmethanen (Weiler, Ber. Chem. Ges. **7.** 1185. Fischer, das. **7.** 1195) — eignen sich wenig als Darstellungsmethoden, weil sie nur in einzelnen Fällen ausführbar sind und gewöhnlich nur geringe Ausbeuten liefern.

Aus diesem Grunde war es von Interesse, Versuche anzustellen, ob nicht eine von Behr und Dorp (Ber. Chem. Ges, **7.** 17) aufgefundene Reaktion sich verallgemeinern lasse. Diese Forscher machten die für Aufklärung der Struktur des Anthracens wichtige Beobachtung, dafs das o-Tolylphenylketon beim Erhitzen unter Wasserbildung in Anthracen übergehe nach folgender Gleichung:



Man konnte erwarten, dafs eine derartige Kondensation bei allen solchen Homologen des Benzophenons möglich sei, welche eine Methylgruppe in Orthostellung zur Carbonylgruppe enthalten. Traf diese Voraussetzung ein, so war damit ein Weg gegeben, um von leicht zu beschaffenden aromatischen Ketonen zu homologen Anthrancenen zu gelangen, deren Struktur überdies kaum zweifelhaft war, da man von dem als Ausgangsmaterial dienenden Keton her die Stellung der Seitenketten kannte, und eine Umlagerung derselben bei der Wasserabspaltung durch eine Erhitzung unwahrscheinlich schien.

Die bis jetzt angestellten, zum Teil schon kurz veröffentlichten Untersuchungen (Elbs und Larsen, Ber. Chem. Ges. **17.** 2848. Claus und Elbs, das. **18.** 1797) lassen noch keinen sicheren Schlufs darüber zu, innerhalb welcher Grenzen und unter welchen Umständen die besprochene Synthese homologer Anthracene allgemein ausführbar ist. Denn während die Kondensation in einzelnen Fällen leicht vor sich geht, gelingt sie in anderen nicht, ohne dafs sich ein Grund dafür erkennen läfst. Bei solchen Ketonen, welche durch blofses Erhitzen keine Anthracenbildung zeigen, läfst sich dieselbe auch nicht herbeiführen durch Kondensationsmittel. Ohne Erfolg wurden als solche versucht: konzentrierte Schwefelsäure, saures schwefelsaures Kalium, Phosphorpentoxyd, Chlorzink.

Zur Ausführung der Kondensation erhitzt man die Ketone in kleinen, langhalsigen Kolben drei bis sechs Tage lang bis eben zum Sieden. Dann wird die feste, schwarzbraune Masse mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei sich allmählich alles löst bis auf einen geringen verkohlten Rückstand; die Anthracene erhält man aus der alkoholischen

Lösung gewöhnlich als hellbraune krystallinische Pulver oder Krusten, welche zur Reinigung aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol umkrystallisiert werden; am schnellsten gewinnt man kleine Mengen reiner Substanz durch vorsichtige Sublimation der unreinen, aus Alkohol abgeschiedenen Krystalle. Das Rohprodukt zu sublimieren, ist unvorteilhaft, weil der gröſste Teil dabei verkohlt. Die ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindunsten beträchtliche Mengen dicker brauner Öle, welche der Hauptsache nach aus unveränderten Ketonen bestehen; man verarbeitet sie am besten ohne weitere Reinigung durch nochmaliges Erhitzen auf Anthracene.

Weitere Mitteilungen werden die speziellen Resultate der hauptsächlich in den angedeuteten Richtungen an einer Reihe von Homologen des Benzophenons ausgeführten Untersuchungen enthalten. (Journ. prakt. Chem. **33.** 180—188. Freiburg i. Br.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der Eiweiſsfäulnis. III. Über die Bildung der nicht hydroxylierten aromatischen Säuren. Nachtrag.* Zur Trennung und Gewichtsbestimmung der bei der Eiweiſsfäulnis wohl ausnahmslos neben einander auftretenden Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure hat Vf. (**85.** 570) die Umwandlung der Säuren im Organismus benutzt, d. h. die Überführung in Phenacetursäure, resp. Hippursäure, da die von H. Salkowski (Ber. Chem. Ges. **18.** 323) angegebene Trennungsmethode zur Zeit der Anstellung seiner Versuche noch nicht bekannt war. Nachträglich ist es ihm gelungen, ein ziemlich einfaches Verfahren zur Trennung der beiden Säuren aufzufinden.

Eine aus diversen Fäulnisversuchen stammende Quantität von flüchtigen aromatischen Säuren zeigte auch bei längerer Aufbewahrung durchaus keine Neigung zur Krystallisation. Um die Säuren aus dem Öle in fester Form zu erhalten, führte Vf. dieselben nach dem Vorgange von Nencki und Stöckly (**81.** 562) in das Zinksalz über, zugleich in der Hoffnung, dadurch vielleicht eine Trennung der Säuren herbeiführen zu können. Dieses ist nun in der That geglückt.

Das erwähnte Öl wurde in einer Reibschale mit einer relativ groſsen Quantität Zinkoxyd und etwas Wasser sorgfältig und andauernd verrieben, der entstandene körnige Brei in einen groſsen Kolben gebracht und zweimal mit $1^1/_2$—2 l Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der filtrierten heiſsen Lösungen schied sich sowohl aus dem ersten, wie aus dem zweiten Auszuge eine unbedeutende Quantität eines krystallisierten Zinksalzes aus: Krystallisation I und II. Die Mutterlauge der beiden Krystallisationen wurde vereinigt und eingedampft. Es wurden so wiederum zwei krystallisierte Fraktionen erhalten (die Mutterlauge krystallisierte fast bis auf den letzten Tropfen), die mit Nr. III und VI bezeichnet werden mögen.

Die Hauptmasse der Säure, resp. des Zinksalzes, war beim Auskochen mit Wasser offenbar nicht in Lösung gegangen. Der Rückstand wurde nun mit Salzsäure einige Zeit gelinde erwärmt, dann erkalten gelassen, die erhaltene krümelige Masse mit Wasser gut ausgewaschen. Auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet, schmolz sie beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde die Säure in das Ammonsalz übergeführt, etwas Farbstoff durch Erwärmen der Lösung mit Kohle entfernt und die von der Kohle abfiltrierte, verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt. Da die Phenylpropionsäure zu den Substanzen gehört, welche auch bei völliger Reinheit längere Zeit hindurch ölförmig bleiben können, andererseits für „Krystallinfektion“ auſserordentlich empfänglich ist, so wurde ein kaum sichtbares Krystallbruchstück von Phenylpropionsäure in die Mischung hineingeworfen: beim Umschwenken erstarrte die Mischung zu einem rein weiſsen Krystallbrei. Abfiltriert und gewaschen, zeigte die Säure nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 49°. Ein Anteil der Säure wurde aus heiſsem Wasser umkrystallisiert: die Säure schied sich in charakteristischen nadelförmigen Krystallen aus. Sämtliche Fraktionen des Zinksalzes wurden ebenso durch Salzsäure zersetzt.

Die Säure aus Fraktion I blieb bei kühler Zimmertemperatur flüssig, bei 0° erstarrte sie allmählich, abfiltriert und zwischen glattem Papier stark abgepreſst, wobei relativ viel Öl in das Papier überging, schmolz sie bei 42°. Die Säure aus Fraktion II erstarrte allmählich bei Zimmertemperatur, ihr Schmelzpunkt lag bei ungefähr 50°. Die Säure aus Fraktion III erstarrte gleichfalls bei Zimmertemperatur, ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 73°; ganz ebenso verhielt sich die Säure aus Fraktion IV. Die Säuren aus Fraktion III und IV wurden dementsprechend vereinigt, zwischen Papier stark abgepreſst und zweimal aus heiſsem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure hatte den Habitus reinster Phenylessigsäure: sie bildete groſse, äuſserst dünne Krystalltafeln, die nach dem Ab-

filtrieren fest aufeinander liegend, fast silberglänzend erschienen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 76—77°. Von Analysen wurde Abstand genommen, da sie doch über die Reinheit der Substanzen in diesem Falle nichts aussagen können, an der Identität aber kein Zweifel obwalten kann.

Die Überführung der Säuren in das Zinksalz ist also nicht allein geeignet zur Reindarstellung der Hydrozimmtsäure, sondern auch zur Trennung der beiden Säuren, wenn sie, was bei der Eiweifsfäulnis die (vielleicht ausnahmslose) Regel ist, zusammen vorkommen. Die Trennung ist nur mit geringem Verluste verbunden, da die Quantität der nicht weiter verwerteten Fraktionen I und II aufserordentlich gegen die von Fraktion III und IV zurücktrat, noch mehr natürlich gegen das nicht in Lösung gegangene Zinksalz. Die gröfsere Löslichkeit des phenylessigsauren Zinks gegenüber dem phenylpropionsauren geht auch aus dem Verhalten der Natriumsalze zu Chlorzink hervor: eine einprozentige Lösung von Phenylpropionsäure, mit Natron genau neutralisiert, giebt auf Zusatz von Chlorzinklösung sofort einen krystallinischen Niederschlag, eine gleiche Lösung von Phenylessigsäure bleibt dagegen lange Zeit ganz klar, erst allmählich fällt etwas Zinksalz aus. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 150—152, Berlin, Pathologisches Institut.)

A. Hansen, *Das Chlorophyllgrün der Fucaceen.* (Arbeiten a. d. botan. Institut in Würzburg. **3.** 289—304.)

W. Johannsen, *Über den Einflufs hoher Sauerstoffspannung auf die Kohlensäureausscheidung einiger Keimpflanzen.* (Untersuch. a. d. botan. Institut zu Tübingen. **1.** 686—717.)

C. F. A. Tuxen, *Untersuchungen über die Umbildung stickstoffhaltiger Düngerstoffe im Erdboden.* Vf. fafst die gesamten Resultate seiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen: 1. Über 50 p. c. des im Knochenmehl oder Fischguano enthaltenen Stickstoffs gehen unter günstigen Verhältnissen im Laufe von einem Monat in Pflanzennährstoffe über; nach sechzehn Monaten können 60—70 p. c. des Stickstoffes umgewandelt sein. — 2. Diese Düngstoffe bilden zuerst eine bedeutende Menge Ammoniak, welches alsdann in Salpetersäure übergeht. — 3. Das schwefelsaure Ammoniak geht in kalkarmen Boden schwierig in Salpetersäure über. Eine geringe Menge des Stickstoffes kann wahrscheinlich neue, noch unbekannte Stickstoffverbindungen bilden. — 4. Der Stickstoff des Chilisalpeters kann sich nur in geringer Menge in dem durchlüfteten Ackerboden in Ammoniak umsetzen. — 5. Die Umsetzung des Stickstoffes des Pferdedüngers erfolgt im allgemeinen schwieriger als im Fischguano oder Knochenmehl, im Sandboden erfolgt die Umbildung in viel gröfserem Mafsstabe als im Lehmboden. — 6. Es ist wahrscheinlich, dafs nur gewisse Teile der im Dünger enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandteile sich rasch in Salpetersäure oder Ammoniak umsetzen, während andere Teile eine längere Zeit beanspruchen. (Tiedskrift for Landökon. 1884; Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphyhysik **8.** 229—232.)

E. Wollny, *Untersuchung über die Wasserkapazitäten der Bodenarten.* Auf Grund zahlreicher eingehender Untersuchungen über dieses Thema kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: dafs die kleinste oder absolute Wasserkapazität mit der Feinheit der Bodenpartikel zunimmt, und in dem Gemisch sämtlicher Kornsortimente von mittlerer Gröfse ist, dafs die kleinste Wasserkapazität bei ziemlich gleicher Gröfse der Bodenteilchen bei dem Quarz am geringsten und bei dem Humus, demnächst bei dem Thon am gröfsten ist, sowie dafs in Gemischen der Bodenkonstituenten die Minimalwassermengen, welche der Boden zu fassen vermag, im allgemeinen mit dem Humusgehalte, in den Gemischen von Quarz und Thon mit dem Thongehalt zunehmen. Der Kalksand vermag unter sonst gleichen Umständen etwas gröfsere Wassermengen zu fassen als der Quarzsand. Die kleinste Wasserkapazität wird durch Krümmelung des Bodens vermindert, während dieselbe durch Zusammenpressen (Walzen) des Bodens im Zustande der Krümelungsstruktur in bedeutendem Mafse erhöht wird. Das Wasserfassungsvermögen der Böden vermindert sich mit zunehmendem Gehalt an Steinen.

Für die Wasserkapazität der Bodenarten sind demnach von mafsgebendem Einflufs: 1. die Feinheit der Bodenelemente, 2. deren Porosität und 3 die Art der Lagerung derselben. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8.** 177—205. München.)

E. Wollny, *Untersuchungen über die kapillare Leitung des Wassers im Boden.* — II. Mitteilung. Die Versuche zeigten, dafs das Wasser um so langsamer in den Boden eindringt, je dichter dessen Gefüge ist, und dafs im Boden vorkommende Steine das Eindringen des Wassers verlangsamen, und zwar umsomehr, in je gröfserer Menge sie auftreten. Was die kapillare Leitung des Wassers in verschiedenen Bodenarten anbelangt, so wurde gefunden: 1. dafs das Wasser am schnellsten in den Quarz, am langsamsten in den Thon eindringt, während der Humus in dieser Beziehung zwischen diesen

beiden Bodenkonstituenten steht, 2. daſs die Abwärtsbewegung des Wassers umsomehr verzögert wird, je mehr Humus in dem Boden enthalten ist, und um so schneller von statten geht, je gröſser der Gehalt des Bodens an Quarz ist, und 3. daſs das Eindringen des Wassers in Gemengen von Thon und Quarz in dem Grade herabgedrückt wird, als ersterer Bestandteil vorwiegt, während dasselbe bei Gemischen von Thon und Humus mit zunehmendem Gehalt an Thon beschleunigt wird. — Das Wasser wird um so höher gehoben, je gröſser der Gehalt des Bodens an Feinerde ist.

Für die kapillare Leitung des Wassers bei *verschiedener Schichtung* des Bodens ergeben sich folgende Gesetze. In einem Boden, in welchem die Feinheit der Bodenteilchen schichtenweise von oben nach unten abnimmt, wird das Wasser höher kapillar geleitet und dringt langsamer in den Boden ein, als bei umgekehrter Folge der Schichten verschiedener Korngröſse, und zwar kann man allgemein sagen: 1. daſs die kapillare Leitung im Boden von unten nach oben durch Zwischenlagerung einer Schicht sehr feinkörnigen Materials um so mehr verlangsamt und um so eher aufgehoben wird, je grobkörniger der Boden ist; 2. daſs diese kapillare Leitung im Boden von unten nach oben durch Zwischenlagerung einer Schicht sehr grobkörnigen Materials um so mehr verlangsamt und um so eher aufgehoben wird, je feinkörniger der Boden ist, und 3. daſs die Abwärtsbewegung des Wassers um so mehr verlangsamt wird, je feinkörniger die den Boden durchsetzende Schicht ist, und 4. daſs die Abwärtsbewegung des Wassers in einem mit einer grobkörnigen Schicht durchsetzten Boden um so mehr verlangsamt wird, je feinkörniger letzterer ist.

Das allgemeine Gesetz, welches die in Rede stehenden Vorgänge beherrscht, läſst sich demnach dahin präzisieren, daſs *in geschichteten Böden der Übertritt des Wassers aus einer Schicht in die andere, sowohl bei der Aufwärts- als Abwärtsbewegung des Wassers um so mehr erschwert wird und um so eher aufgehoben wird, je weiter die über einander gelagerten Schichten in der Feinheit ihrer Partikel und in ihren sonstigen Strukturverhältnissen voneinander abweichen.*

Die Böden haben schlieſslich bei höherer Temperatur (31—33,6° C) das Wasser schneller geleitet, als bei minderer (11,4—12°). (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8**. 206—20. München.)

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs des Bodens und der landwirtschaftlichen Kulturen auf die Temperatur und Feuchtigkeitsverhältnisse der atmosphärischen Luft.* Die in der Abhandlung mitgeteilten Thatsachen lassen deutlich erkennen, daſs die Frage des Einflusses der Bodenarten und der landwirtschaftlichen Kulturen auf die Luftfeuchtigkeit eine sehr komplizierte ist, welche sich bei der auſserordentlich groſsen Zahl der in den mannigfachen Kombinationen weitwirkenden Faktoren nicht in einfacher Weise lösen läſst. Ebenso wenig wird für die bezüglichen Erscheinungen ein ziffermäſsiger Ausdruck, noch weniger eine Formel gefunden werden können, weil sich in jedem Fall die Nebenumstände der Beobachtung und Berechnung mehr oder weniger entziehen, und sich überdies der experimentellen Prüfung fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Man wird sich daher mit einer approximativen Abschätzung der betreffenden Einflüsse an der Hand der erlangten Versuchsergebnisse und der Eigentümlichkeiten der Kulturpflanzen und Bodenarten begnügen müssen. Die vom Vf. gezogenen Schluſsfolgerungen dürften nach seiner Meinung, bei dem nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und Verdunstungsgröſse auf Grund der letzteren betreffenden zahlreichen Beobachtungen, den in der Natur bestehenden Verhältnissen entsprechen. Mögen Einzelheiten durch die Ergebnisse späterer Untersuchungen modifiziert werden, im wesentlichen dürfte an den aus diesen Darlegungen zu ziehenden Folgerungen, die im Nachstehenden kurz zusammengefaſst sind, wenig geändert werden.

1. Der Feuchtigkeitsgehalt der atmosphärischen Luft wird, auſser von den in der Atmosphäre selbst stattfindenden, auf denselben einwirkenden Vorgängen, von dem Boden und der Pflanzendecke influiert, und zwar nimmt derselbe mit der von letzteren ausgehenden Verdunstung zu und ab. 2. Der Einfluſs, den Boden und Pflanzen auf die Luftfeuchtigkeit ausüben, tritt um so stärker hervor, je ausgedehnter die von einer bestimmten Bodenart und Pflanzengruppe eingenommenen Flächen sind. 3. Je höher die Wasserkapazität und infolge dessen das Verdunstungsvermögen des Bodens, um so gröſser ist der Wassergehalt der über demselben lagernden Luftschichten. In bezug auf die Hauptbodentypen stellt sich die Luftfeuchtigkeit daher ceteris paribus über Humusboden am höchsten, über Sandboden am niedrigsten, während der Einfluſs der Thonboden nach dieser Richtung zwischen jenen beiden Extremen steht. 4. Die Luft über ebenen und muldenförmigen Flächen ist meist feuchter, als über benachbarten geneigten Flächen. — 5. Nach Norden abfallende Hänge tragen mehr zur Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft bei als Südabdachtungen. Ost- und Westseiten stehen in bezug hierauf in der Mitte. 6. Unter sonst gleichen Umständen sind die Feuchtigkeitsmengen der Luft über

dem mit einer Pflanzendecke versehenen Lande gröfser, als über dem kahlen Boden. 7. Der bezeichnete Einflufs der Pflanzendecke auf die Luftfeuchtigkeit tritt um so stärker hervor, je dichter der Pflanzenstand, je üppiger die Entwickelung der oberirdischen Organe, je länger die Vegetationsdauer der Pflanzen, und je gröfser die Bodenfeuchtigkeit ist. 8. Bewässerungen haben eine Erhöhung, Entwässerungen eine Verminderung der in der Luft auftretenden Wassermengen zur Folge. 9. Unter den landwirtschaftlichen Kulturen geben die Wiesen die gröfsten Feuchtigkeitsmengen an die Luft ab, dann folgen in absteigender Linie die perennierenden Futterpflanzen (Klee, Luzerne, Esparsette u. s. w.), die Sommerfrüchte mit langer Vegetationszeit (Rüben, Mais, Raps, Hafer, Bohnen, Kartoffeln), dann diejenigen mit kurzer Entwicklungszeit (Rübsen, Lein, Leindotter, Roggen, Gerste, Erbsen) und schliefslich die Winterfrüchte, besonders die Wintergetreide. 10. Durch Abmähen grüner, stark transpirierender Pflanzen (Wiesen, Futterpflanzen) werden die von den betreffenden Flächen an die Luft übertretenden Wassermengen vermindert. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 8. 285—312. München.)

E. Wollny, *Untersuchungen über das spezifische Gewicht, das Volumgewicht und die Luftkapazität der Bodenarten.* Die auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers (4° C.) reduzierten spezifischen Gewichte stellten sich im Mittel von je drei gut übereinstimmenden Versuchen wie folgt:

Quarz	2,622	Gips (gefällt)	2,318
Humus	1,462	Kalkstein (krystall.)	2,756
Thon	2,503	Kalksand (humusfreier) erdig	2,699
Quarzsand	2,639	Kohlensaurer Kalk (gefällt)	2,678
Lehm	2,622	Humoser Kalksand	2,406.
Eisenoxydhydrat	3,728		

Der kohlensaure Kalk besitzt das höchste spezifische Gewicht, dann folgt der Quarz, dann der Thon, während der Humus die geringste Dichtigkeit besitzt. Bei Gemischen obiger Bodenkonstituenten ist das spezifische Gewicht um so kleiner, je höher der Humusgehalt, und um so höher, je gröfser die vom Boden eingeschlossenen Quarzmengen sind. Das spezifische Gewicht des Bodens nimmt mit dem Eisengehalt ab und zu, und unterliegt die Dichte eines und desselben Bestandteiles je nach der Textur Schwankungen. Jene ist je nach der Textur bei derberem Gefüge höher, als bei lockerem. Mit Hilfe der ermittelten, oben angeführten Werte ist es möglich, die Dichte einer Bodenart a priori annähernd richtig zu berechnen, wenn man zuvor mittels der chemischen Analyse die Menge der einzelnen dabei in betracht kommenden Bestandteile ermittelt hat. In welcher Weise die Berechnung vorzunehmen ist, ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

Bestandteile der Bodenart	Prozentische Zusammensetzung	Berechnung des spez. Gewichtes
Wasser	12,5	12,5 × 1,000 = 12,50
Quarz	43,2	43,2 × 2,622 = 113,27
Thon	13,6	13,6 × 2,503 = 34,04
Humus	8,3	8,3 × 1,462 = 12,13
Eisenoxyd	5,9	5,9 × 3,728 = 21,99
Kalkcarbonat	14,2	14,2 × 2,678 = 38,03
Kalksulfat	2,3	2,3 × 2,318 = 5,33
	100,0	237,29

$$s = \frac{237,29}{100} = 2,3729.$$

Soll das spezifische Gewicht des trocknen Bodens festgestellt werden, so hat man die festen Bestandteile des Bodens auf 100 Tle. des getrockneten Bodens umzurechnen nach dem Ansatze (100—w) : b = 100 : x (wobei b die Menge der betreffenden Substanz, w den Wassergehalt bezeichnet), im übrigen aber ebenso zu verfahren, wie angegeben.

Das Volumgewicht, auch wohl absolutes, fälschlich spezifisches Gewicht genannt, ist die Zahl, welche das Gewicht eines bestimmten Raummafses angiebt. Während bei dem spezifischen Gewichte nur das Volum der Bodenmafse ohne die zwischen derselben befindlichen mit Luft, resp. Wasser erfüllten Hohlräume in Betracht kommt, wird bei dem Volumgewicht der Raum in Rechnung gebracht, welchen der Boden incl. der in demselben befindlichen Lücken einnimmt. Für die zwischen den Bodenarten unter natürlichen Verhältnissen nach dieser Richtung hervortretenden Unterschiede kann in der Weise ein ziffermäfsiger Ausdruck gefunden werden, dafs man das Gewicht eines mit

dem betreffenden Boden gefüllten Hohlmafses (Kubikfufs, Liter, Kubikmeter u. s. w.) angiebt, oder dafs man das von deren Boden eingenommene, in Wassergewicht ausgedrückte Volum, in gleicher Weise, wie bei dem spezifischen Gewicht, in das ermittelte Gewicht dividiert, also als Einheit annimmt.

Die Bestimmungen des Volumgewichtes des Bodens bei verschiedener Struktur in trocknem Zustande ergaben, dafs das Volumgewicht um so gröfser ist, je gröber unter sonst gleichen Verhältnissen die Bodenteilchen sind, und dafs das Gemisch der verschiedenen Kornsortimente ein gröfseres Volumgewicht besitzt, als jedes einzelne derselben. Das Volumgewicht des Bodens wird durch Krümelung bedeutend vermindert, und zwar um so mehr, je gröber die Krümel sind, und ist um so höher, je fester derselbe zusammengeprefst wurde und je gröfser sein Gehalt an Steinen ist. Von den Bodenkonstituenten hat der Quarz das höchste (1,4485), der Humus das geringste (0,3349) und der Thon ein mittleres (1,0108) Volumgewicht, das Volumgewicht der Bodengemische ist um so höher, je mehr der Quarzgehalt vorwiegt, und um so kleiner, je gröfser der Humusgehalt ist, ferner ist das Gewicht der Gemische von Thon und Humus um so höher, dagegen dasjenige der Gemische von Thon und Quarz um so kleiner ist, je höher der Thongehalt. Die Volumgewichte der Bodenarten steigen und fallen mit dem spezifischen Gewichte und steigen mit dem Wassergehalt, und zwar in um so gröfserem Mafse, je gröfser die Wasserkapazität des Bodens ist.

Zur Bestimmung des Porenvolumens sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden. Unter diesen ist eine der zuverlässigsten, bei welcher das Porenvolum durch Volum- und spezifische Gewichtsbestimmung berechnet wird. Bezeichnet L die Luftkapazität (Porenvolum), V das Volumgewicht des trocknen Bodens, V^1 dasjenige des feuchten Bodens, auf die Volumeinheit bezogen, S das spezifische Gewicht, dann ist

$$L = 1 - \left(\frac{V}{S} + (V^1 - V)\right).$$

Die Bestimmungen ergaben eine um so gröfsere Luftkapazität der Böden verschiedener Körnung im trocknen Zustande, je feiner die Bodenpartikel waren; Boden im pulverförmigen Zustande enthielt weniger Luft, als im krümligen. Die von den Böden im feuchten und nassen Zustande eingeschlossenen Luftmengen sind im grofsen und ganzen um so gröfser, je kleiner deren Wasserkapazität, und je gröfser der Durchmesser der Bodenteilchen ist. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8**. 341—73. München.)

E. Baumann, *Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulnis.* Aufser den bisher bekannten Ätherschwefelsäuren des Harns giebt es noch weitere Verbindungen derselben Kategorie, die als normale Harnbestandteile zu bezeichnen sind, deren organische Paarlinge aber noch unbekannt sind. Alle Ätherschwefelsäuren des Harns fleischfressender Tiere entstehen unter normalen Verhältnissen im Organismus aus Substanzen, welche nur im Darm und ausschliefslich durch die Fäulnis in demselben gebildet werden. Die aromatischen Oxysäuren, Hydroparacumarsäure und Paroxyphenylessigsäure, vielleicht nur die letztere allein, können aufser durch die normalen Fäulnisprozesse im Darm auch in den Geweben gebildet werden. Die im Harn fleischfressender Tiere enthaltene Hippursäure entstammt ausschliefslich den durch die Eiweifsfäulnis gebildeten aromatischen Säuren, deren Entstehung bei der Eiweifsfäulnis von E. und H. Salkowski nachgewiesen worden ist. Die Kynurensäure stellt ein Umwandlungsprodukt der Eiweifskörper und vielleicht verwander Stoffe dar (Voit), deren Bildung im Organismus des Hundes von den Fäulnisprozessen des Darms ganz unabhängig ist. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 123—133.)

E. Stadelmann, *Über die im Harne von Diabetikern vorkommende pathologische Säure.* Vf. giebt zu, dafs die von ihm aus diabetischem Harn dargestellte Crotonsäure in Übereinstimmung mit Külz und Minkowsky α-Crotonsäure ist (vgl. **84**. 406, 553, 672; **85**. 85.) und im Harn nicht fertig gebildet vorkommt, sondern sich aus Oxybuttersäure bildet. Die Silbersalze der aus dem diabetischen Harn hergestellten Oxybuttersäure und Crotonsäure eignen sich besonders zur Trennung dieser beiden Säuren. Die α-Crotonsäure schmilzt bei 71—72°, siedet bei 183—184° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beide Säuren wirken nicht reduzierend und werden, ebenso auch die Salze, durch Eisenchlorid nicht rot gefärbt. (Ztschr. f. Biol. **21**. 140—44.)

Josephine Chevalier, *Chemische Untersuchung der Nervensubstanz.* Als Material für die Untersuchung diente die Substanz des Nervus ischiadicus. Der Gang der Untersuchung ist im Original beschrieben. Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich die Zusammensetzung der getrockneten Nervensubstanz wie folgt:

Cerebrin	5,18
Lecithin	14,80
Cholesterin	5,61
Fettsäuren	54,18
Eiweifsstoffe	16;89
Neurilemm und andere in NaOH lösliche Substanzen	1,90
Neurokeratin	1,40
	99,96

(Ztschr. physiol. Chem. **10**. 97—105.)

E. Salkowski, *Über das Vorkommen von Schwefel in den Faeces.* (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 106—109.)

A. Stutzer, *Einige Betrachtungen über die Proteïnverdauung. I. Die Depression der Proteïnverdauung durch Verabreichung sticktoffarmen Beifutters.* Nach den bei Herbivoren und Omnivoren erhaltenen Versuchsresultaten scheint festzustehen, dafs die bisher allgemein angenommene Depression der Proteïnverdauung bei Fütterung von N-armem Beifutter thatsächlich nicht existiert und nur durch Stoffwechselprodukte bedingt wird. Ferner läfst sich aus den genannten Versuchen der Schlufs ziehen, dafs alle bisher berechneten Verdaulichkeitskoëffizienten hinsichtlich des Proteïns unrichtig sind und umgerechnet werden müssen, indem man den auf je 100 g verdauter Trockensubstanz entfallenden N der Stoffwechselprodukte in Abzug zu bringen hat.

II. Die Bestimmung des Stickstoffes der Stoffwechselprodukte. Die Menge der im Kot enthaltenen Stoffwechselprodukte kann mit genügender Genauigkeit aus der Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff des Kots und den darin enthaltenen, in saurem Magensaft unlöslichen Stickstoff ermittelt werden. Die Resultate der angestellten Versuche stimmen mit den Beobachtungen von Pfeiffer und Kellner überein.

III. Die Ermittelung der Verdaulichkeit der Proteïnstoffe durch Versuche bei lebenden Tieren. Aus dem unter II angegebenen Resultate folgt, dafs man die Verdaulichkeit der Proteïnstoffe bei Versuchen an lebenden Tieren in Zukunft in etwas anderer Weise als bisher ausführen kann, indem man den Kot zunächst einer Behandlung mit saurem Magensaft unterwirft, um die Stoffwechselprodukte zu entfernen, und nun die Menge des in Magensaft unlöslichen Kotstickstoffs mit der Quantität des aufgenommenen Proteïnstickstoffs des Futters in Vergleich stellt. Die Differenz beider Zahlen giebt die verdaute Menge Stickstoff. Selbstverständlich dürfte es auch zweckmäfsig sein, bei Fütterungsversuchen auf die Menge des in Form von Amiden etc. im Futter enthaltenen Stickstoffs Rücksicht zu nehmen und den „Nichtproteïnstickstoff" nach des Vfs. CuO_2H_2-Methode (unter Anwendung von wenig Alaunlösung) zu bestimmen.

IV. *Welche Verdaulichkeitskoeffizienten ergeben sich bei den Pfeiffer'schen Versuchen für Proteïnstoffe?* (Ztschr. phys. Chem. **10**. 153—62.)

W. v. Schröder, *Die Bildung des Harnstoffes in der Leber.* Der Vf. hat vor einigen Jahren nachgewiesen, und W. Salomon bestätigt, dafs kohlensaures Ammon oder Ammonsalze leicht oxydierbarer organischer Säuren in Harnstoff übergehen, wenn man sie in Blut auflöst und das Blut stundenlang, von der Pfortader aus, durch die ausgeschnittene überlebende Leber strömen läfst: das Blut enthält nach der Durchströmung bedeutend mehr Harnstoff, wie vorher. Vf. stellte sich nun die weitere Aufgabe, nachzuweisen, dafs eine Zunahme des Harnstoffgehaltes des Blutes beim lebenden Tiere, dem man Ammonsalze eingeführt hat, nicht stattfindet, wenn vor Beginn des Versuches Leber und Nieren ausgeschaltet sind. Diese Voraussetzung findet durch Versuche an Hunden ihre Bestätigung. (Arch. f. experiment. Pathol. **19**. 373; Med. C.-Bl. **24**. 130.)

Link, *Beiträge zur bakterioskopischen Wasseruntersuchung.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 145—58. März. Stettin.)

Kleine Mitteilungen.

Gewinnung eines phosphorsäurereichen Teiles der Thomasschlacke durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Schlacke, von C. Scheibler. Die flüssige Schlacke wird in mit schlechten Wärmeleitern umhüllte Gefäfse gefüllt und bleibt in einem warmen, vor Luftzug geschützten Raume der langsamen Abkühlung überlassen. Die oberen Schichten enthalten dann die Hauptmenge der vorhandenen Phosphorsäure (z. B, 35 p. c. Phos-

phorsäure mit 57 p. c. Kalk), die unteren Schichten enthalten wenig Phosphorsäure und die Hauptmenge der Eisen- und Manganoxyde (beispielsweise 7,8 p. c. Phosphorsäure mit 37 p. c. Kalk und 33,7 p. c. Eisen). Letztere können beim Hohofenprozesse wieder verwendet werden, erstere in der Landwirtschaft. (D. P. Nr. 33220 vom 18. Nov. 1884.)

Kammfett (gereingt) und Klauenöl (gereinigt), von E. Dieterich. Zur Reinigung dieser beiden Fette giebt Vf. folgende Vorschriften: 1. 1000 Tle. Kammfett, 250 Tle. Spiritus, 250 Tle. Wasser und 10 Tle. Natronlauge werden in einer Flasche gemischt, bleiben unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden stehen und werden dann im Dampfapparat in einer Abdampfschale so lange erhitzt, bis das Gewicht der ganzen Masse nur noch 1250 Tle. beträgt. Man bringt nach dem Erkalten in eine Abklärflasche, wäscht hier so oft mit warmem Wasser aus, als das Waschwasser noch alkalisch reagiert, und filtriert schliefslich das Öl im Dampftrichter durch Filtrierpapier über Natrium sulfuricum dilapsum.

2. 1000 Tle. Klauenöl, 500 Tle. Spiritus und 1 Tl. Tannin (im Spiritus vorher gelöst) bringt man in eine Flasche und läfst unter öfters wiederholtem Umschütteln acht Tage in einem warmen Raume stehen. Man zieht dann den Spiritus ab, wäscht mit 250 Tln. Spiritus nach und stellt das Öl in eine Temperatur von ungefähr 12° C. Hier überläfst man es mindestens drei Monate, und zwar vor Licht geschützt der Ruhe und filtriert dann in derselben Temperatur die körnigen Ausscheidungen ab. Vielfach behandelt man das Klauenöl mit Natrium bicarbonicum. Wenn man das Öl aber nicht bis zum Kochen erhitzt — und dies ist hier nicht statthaft — so bleiben Spuren der entstandenen Seife im Öle gelöst und hindern die Ausscheidung festerer Glyceride. Andererseits wirkt der Weingeist und besonders das Tannin koagulierend auf den reichlich vorhandenen Schleim. (Pharm. C.-H. **26.** 587; Arch. Pharm. [3.] **24.** 36.)

Grünfärbung der Apomorphinlösungen, von E. Mylius. Zu der von Bernbeck gemachten Mitteilung (Arch. 1885. 937) über die Grünfärbung der Lösungen des Apomorphinhydrochlorats bemerkt Vf., dafs diese Grünfärbung nicht von Anwesenheit von Ammoniak, sondern von Anwesenheit von Alkali überhaupt abhängig sei. Das freie Alkali aber geben unsere Arzneigläser freigebig genug her, so dafs bei dem hohen Äquivalentgewicht des Apomorphins aus einer neutralen Lösung desselben sehr schnell eine merkbare Menge in Freiheit gesetzt und der oxydierenden Einwirkung der Luft zugänglich gemacht werden kann. Die Eigenschaft, bei Gegenwart von Alkali sich rasch unter Färbung zu oxydieren, bei Gegenwart von Säure aber sauerstofffest zu sein, zeigt aufser dem Apomorphin noch eine grofse Anzahl organischer Stoffe. (Pharm. Ztschr. **30.** 883.)

Wassergasofen von Farbaky und Sólcz[1]. Die Verbrennung fester Brennmaterialien bleibt selbst in dem Falle, dafs die theoretische Luftmenge verdoppelt wird, unvollkommen, insbesondere darum, weil selbst bei den besten Einrichtungen eine gleichmäfsige innige Berührung der brennbaren Teile mit der Verbrennungsluft nicht herbeizuführen ist, der Luftüberschufs erhitzt werden mufs und die aus dem Aufgichten der Brennmaterialien entstehende Zustandsveränderung und Ungleichförmigkeit auf den Verbrennungsprozefs störend wirkt, so dafs bei den häuslichen Feuerungen von der entwickelten Wärmemenge kaum mehr als $1^1/_2$ p. c. und selbst bei den besten Kesselfeuerungen nicht mehr als 50 p. c. verwertet werden. Vollständiger findet die Wärmeausnutzung durch Überführung fester Brennstoffe in brennbare Gase statt, denen man nicht mehr als die theoretische Luftmenge zuzuführen braucht. Doch auch bei den besten dieser Einrichtungen verliert man noch (wie in der Quelle durch Rechnung nachgewiesen wird) an 30 p. c. Wärme. Der bestmögliche Erfolg der Wärmeausnutzung wird aus Wassergas erzielt, welches zuerst im Jahre 1874 in Phönixville durch Lowe und Strong dargestellt und deren Ofen durch Quaglio verbessert ist (B.-H.-Z. 1882. S. 393). Während derselbe aus 4 Schächten besteht, deren Umfangsmauern mit einem durch Verankerungen angedrückten Blechmantel umgeben sind, so sind bei dem Ofen von Schultz, Knaut u. Co. in Essen (B.-H.-Z. 1886. S. 44) die einzelnen Schächte voneinander getrennt und einzeln mit Blechmänteln umgeben unter Benutzung von Root'schen Blowers und Ansammlung des Gases nach gehöriger Abkühlung in einem Gasometer. Bei hoher Temperatur im Generator erzeugt sich ein aus CO und H bestehendes Gas ($C + H_2O = CO + H_2$), und von der im ganzen verwendeten Kohle gehen etwa 8 p. c. verloren, während das bei niedriger Temperatur erzeugte Gas CO_2 und H enthält ($C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$), wo sich dann dieser Verlust auf 16 p. c. erhöht. Das Strong'sche

---

[1] Aus der von Herrn Ministerialrat v. Kerpely gütigst übersandten Schrift: Theorie und Beschreibung des Farbaky und Sólcz'schen kontinuierlich wirkenden Wassergasofens. Vorgetragen von W. v. Sólcz, k. ung. Bergakademie-Professor, gelegentlich des montanistischen, hüttenmännischen und geologischen Kongresses zu Budapest im Jahre 1885. Budapest, Pester Buchdruckerei-Aktien-Gesellschaft 1885.

Verfahren leidet zum Teil an letzterem Übelstande, weil sich der glühende Kohlenstoff sehr schnell, schon nach vier bis sechs Minuten abkühlt. Ferner ist die Handhabung der Einrichtung sehr kompliziert, der Betrieb nicht kontinuierlich, die Zusammensetzung des Gases keine gleichförmige, und es führt zu Verlusten, daſs das Gas noch vor der Verbrennung von seinen schädlichen Bestandteilen (Wasserdampf, Teer etc.) durch Abkühlung befreit werden muſs, alles Umstände, welche die rasche Verbreitung dieser Einrichtungen verhindert haben. Der FARBAKY-SÓLCZ'sche Apparat besteht im wesentlichen aus zwei, oberhalb des Rostes durch einen Schlitz kommunizierenden Gasgeneratoren, deren jeder mit einem Regenerator in Verbindung steht. (Nähere Beschreibung und Abbildung des Ofens später). Es bleibt in den Generatoren die Kohle in stetem Glühen, weshalb sich bloſs Kohlenoxydgas bildet und ein stickstoffarmes Gas von groſser Heizkraft entsteht. Der Wärmeverlust beträgt 5,6 p. c., und eine Berechnung ergiebt die Verbrennungstemperatur des Gases von 2408°, welche selbst in den SIEMENS'schen Regenerativöfen kaum zu erzielen ist. Die Vorteile des Ofensystems sollen gegenüber dem STRONG'schen folgende sein: Einfachere Einrichtung und kontinuierlicher einfacher Betrieb, bequeme Anlage des ganzen Ofensystems, Anwendbarkeit bei kleinsten Wärmeverlusten sowohl zur Städtebeleuchtung und Heizung der einzelnen Wohnungen, als auch zu technischen Zwecken, reines und gleichmäſsig zusammengesetztes Gas von starkem Heizungsvermögen. (Theorie u. Beschreibung des FARBAKY- und SÓLCZ'schen kontinuierlich wirkenden Wassergasofens, Budapest 1885; Berg- und Hüttenztg. **45**. 62—63.)

Zur Herstellung von Seifen aus Wollfett und Walkfett. Das Wollfett rechnet man in der Seifenfabrikation nicht zu den vollen Fetten, weil es für sich allein versotten keine oder doch nur sehr mangelhafte Seifen giebt. Zu Kernseifen kann man höchstens gleiche Teile des Wollfettes und anderer Fette zusammen zusetzen. Brauchbare Gemische sind:

Harz	600 Tle.	500 Tle.
Wollfett	1500 „	1500 „
Walkfett	— „	500 „
Knochenfett	1500 „	1000 „

Das Sieden der Seife wird so ausgeführt, daſs erst das Knochenfett und das Walkfett vorgesotten werden mit etwa zwölf bis fünfzehngrädiger Äscherlauge. Die dunkle Unterlauge wird entfernt und hierauf erst das Wollfett zugegeben; auf 1000 Tle. Wollfett rechnet man 100 Tle. 22grädige Äscherlauge als Verseifung für genügend. Schwächere Laugen dürfen nicht angewendet werden, oder man müſste nochmals stark absalzen und die Unterlaugen entfernen, was natürlich die Seifen heller macht. Damit diese Seifen aber fest werden, müssen dieselben tief eingedampft werden. Man setzt als Abrichtelaugen dann starke Laugen zu, kann auch als Kürzung im Sommer etwas calcinierte Soda überstreuen.

Die Seifen, welche aus beiden rohen Fetten gesotten werden, verbessern sich sehr durch einen Zusatz von rohem Palmöl. Das Sieden wird bei den stark gefärbten Fetten mehrmals wiederholt und mit nicht schwächeren Laugen als von etwa 16° B. ausgeführt. Eine mit schwacher Lauge gesottene Seife, welche mit viel Salz getrennt wird, entfärbt sich fast gar nicht; nur ein Überschuſs von Lauge bewirkt dies. Es bildet sich sehr leicht runder Kern; doch bleibt die Seife weich. Man siedet daher am besten erst das Walkfett für sich und setzt, sobald dieses so weit als möglich entfärbt ist, das Harz zu. Doch ist es nicht vorteilhaft, von letzterem mehr als 15 p. c. zu nehmen. Nach dem Zusatze von Harz, welches gleich die vorhandene Schärfe aufnimmt, wird die Seife abgedampft, bis die Proben die gewünschte Zähigkeit zeigen. (Seifenfabrikant 1885. 542; Pol. Journ. 259. 292.)

Sublimatseife, von E. GEISSLER. Der Vf. hat den Seifenfabrikanten GUTHMANN in Dresden veranlaſst, nach seiner Vorschrift eine Sublimatseife herzustellen, welche nicht nur zur Benutzung bei Hautkrankheiten, sondern auch als Desinfektionsmittel von Bedeutung ist. Das Präparat wird durch einfaches Zusammenmischen von Sublimat mit Seife, die überschüssige Fettsäure enthält, dargestellt; sie besitzt dann eine ziemliche Haltbarkeit.

Auf des Vfs. Veranlassung hat JOHNE die Wirkung dieser Seife auf Milzbrandsporen untersucht und durch vergleichende Versuche festgestellt, daſs ihre desinfizierende Wirkung vollkommen ist. (Pharm. C.-H. **27**. 58—60.)

Über den Einfluſs des Abwässerns auf die chemische Zusammensetzung und die Gärkraft der Hefe, von M. HAYDUCK. Bekanntlich muſs Hefe gründlich gewaschen werden, und zwar so lange, bis alle Spuren der Nährflüssigkeit, in welcher sich die Hefe entwickelt hat, vollständig entfernt sind, da anderenfalls entweder die Hefengärung ihren Fortgang nimmt oder Spaltpilzgärungen eintreten, durch welche die Hefe verunreinigt und einem schnellen Verderben entgegengeführt wird. Aus den Versuchen des Vf's., bei denen die Hefe mit destilliertem Wasser und mit Brunnenwässern von verschiedenem Gehalte an mineralischen

Bestandteilen ausgewaschen wurde, ergiebt sich, dafs in der Wirkung der verschiedenen Wasserarten keine bedeutenden Unterschiede vorhanden sind; die Anwendung von Brunnenwasser bietet vielleicht den Vorteil, dafs die Auslaugung der wirksamen Bestandteile der Hefe eine geringere ist und die so ausgewaschene Hefe eine etwas gröfsere Gärkraft besitzt. (Ztschr. f. Spiritus-Industrie 1885. 723.)

Pyrophosphorsaures Eisenwasser. Die Lösung für pyrophosphorsaures Eisenwasser stellt man dar durch kalte 48stündige Einwirkung von 1 Tl. pyrophosphorsaurem Eisen, 2 Tln. pyrophosphorsaurem Natron und Wasser; beide Salze müssen vorher fein zerrieben sein. Die blafsgrüne Lösung wird filtriert und im Cylinder zugemischt; auf 200 g destilliertes Wasser 1 dg pyrophosphorsaures Eisen und 3 Atm. Kohlensäure. Bei grofsem Bedarf fällt man aber direkt aus Eisensesquichlorid mit pyrophosphorsaurem Natron, wäscht bis zur Entfernung der letzten Spur von Chlor, überstreut den noch nassen Niederschlag mit fein pulverisiertem pyrophosphorsaurem Natron und giefst das erforderliche Wasser nach und nach darauf. Auf diese Weise erhält man rasch eine dunkelgrüne Lösung, welche durch Sonnenlicht leicht zersetzt wird und daher geschützt werden mufs. So bereitetes Wasser schmeckt rein und angenehm, verdirbt nie und verträgt den Transport nach den Tropen. (Ztschr. f. Mineralwasserfabrikation; Pharm. C.-H. **27.** 161—62.)

Jodoformgeruch. Zur Verdeckung desselben schlägt W. POTOTZKY zu den bereits in Vorschlag gebrachten Mitteln das Nitrobenzol vor. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25.** 67.)

Inhalt: Baumann, E., Aromatische Verbindungen im Harn 284. — Berthelot und Werner, Isomerie in der aromatischen Reihe 268. — Chevalier, J., Chem. Untersuch. der Nervensubstanz 284. — Dieterich, E., Kammfett 286. — Eder, J. M., Sonnenspektrum 258. — Elbs, K., Aromatische Ketone 277. — Engel, R., Einflufs des sauren Ammoniumoxalates auf die Löslichkeit des neutralen Salzes 268. — Farbaky und Sölcz, Wassergasofen 286. — Geissler, A., Quecksilberluftpumpe 260. — Geissler, E., Sublimatseife 287. — Göttig, Ch., Alkalihydrosulfite 270. — Hansen, A., Chlorophyllgrün der Fucaceen 231. — Hatschek, A., und A. Zega, Einwirkung von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon 275. — Hayduck, M., Gärkraft der Hefe 288. — Herzfeld, A., Neue Verbindung des Zuckers 271. — Herzfeld, A., und H. Winter, Lävulose 271. — Jodoformgeruch 288. — Johannsen, W., Kohlensäureausscheidung von Keimpflanzen 281. — Letts, E. A., und N. Collie, Tetraäthylphosphonium 270. — Link, Bakterioskopische Wasseruntersuchung 285. — Linnemann, E., Leuchtgassauerstoffgebläse und Zirkonlicht 260. — Lux, F., Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen 265. — Meyer, V., Trocken- und Erhitzungsapparate 264. — Michael, A., und J. F. Wing, Inaktive Asparaginsäure 269. — Mylius, E., Grünfärbung der Apomorphinlösungen 286. — Neumann, G., Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten 265. — Olberg, G., Forcierter Kühler mit Gasfänger 259. — Perkin, W. H., Über die Konstitution der Undecylensäure 270; Bildung von Säuren aus Aldehyden durch Einwirkung von Anhydriden und Salzen und Bildung von Ketonen aus Körpern, welche durch Verbindung von Anhydriden und Salzen entstehen 270. — Pyrophosphorsaures Eisenwasser 288. — Renard, A., Elektrolyse der Salze. Einflufs der Temperatur 257. — Salkowski, E., Zur Kenntnis der Eiweifsfäulnis 280; Vorkommen von Schwefel in den Fäces 285. — Scheibler, C., Gewinnung von phosphorreicher Thomasschlacke 285. — Schröder, W. v., Bildung des Harnstoffes in der Leber 285. — Seifen aus Wollfett und Walkfett 287. — Smolka, A., Einige neue Pikrate 273. — Stadelmann, E., Pathologische Säure im Harn von Diabetikern 284. — Stohmann, F., P. Rodatz und H. Herzberg, Kalorimetrische Untersuchungen 266. — Striegler, M., Melanurensäure 274. — Stutzer, A., Einige Betrachtungen über die Proteïnverdauung 285. — Tommasi, D., Das Gesetz der thermischen Konstanten 266. — Tuxen, C. F. A., Untersuchung über die Umbildung stickstoffhaltiger Düngerstoffe im Boden 281. — Williams, W. C., Reaktionen, die Nitroxyl liefern 270. — Wollny, E., Untersuchung über die Wasserkapazitäten der Bodenarten 281; Kapillare Leitung des Wassers im Boden 281; Untersuchungen über den Einflufs des Bodens und der landwirtsch. Kulturen auf die Temperatur und Feuchtigkeitsverhältnisse der atmosphärischen Luft 282; Untersuchungen üb. das spezifische Gewicht, das Volumgewicht und die Luftkapazität der Bodenarten 283.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

R. Arendt, Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz in Königsberg i. Pr., Sackheimer Hintergasse 27. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Geschichte der Schulbücherfabrikation. Preis 0,50 Mk. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 16. **Chemisches Central-Blatt.** 21. April 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Paul Zechlin, *Über die Methoden der Zuführung von Salzen bei Bereitung der Mineralwässer und Anfertigung von Salzlösungen von bestimmtem Gehalte durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und Verdünnen mit Wasser.* (Ztschr. f. Mineralwasser-Fabr. 3. 1–5. Königsberg.)

E. Wollny, *Beiträge zur Frage der Schwankungen im Kohlensäuregehalte der atmosphärischen Luft.* Unter Berücksichtigung einer grofsen Anzahl von Beobachtungen, welche zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Beobachtern angestellt wurden, und welche in der folgenden Tabelle (s. n. S.) zusammengetragen sind, wird niemand behaupten dürfen, dafs der Kohlensäuregehalt der Luft konstant sei, im Gegenteil ergiebt sich hieraus, dafs die Schwankungen, denen die in der Luft auftretenden Kohlensäuremengen unterliegen, verhältnismäfsig beträchtlich sind. Die Differenzen in den Mittelwerten sowohl, als zwischen den Extremen sind viel gröfser, als die möglichen Beobachtungsfehler betragen, und somit vollkommen geeignet, zur ausreichenden Begründung vorstehender Schlufsfolgerung zu dienen.

Die unter bestimmten Verhältnissen in der Luft enthaltenen Mengen Kohlensäure sind abhängig 1. von der Zufuhr, resp. Produktion derselben, 2. von der Absorption und dem Verbrauche des Gases, und 3. von den Vorgängen, welche die Verbreitung desselben in der Luft hemmen, resp. fördern.

Sowohl die Untersuchungen Fodor's, als die des Vf's. zeigen, dafs die Kohlensäure am Bodenniveau den gröfsten Teil des Jahres hindurch den Gehalt der höheren Luftschichten beträchtlich überragt, auch ist die Luft über brachliegendem Boden reicher an Kohlensäure, als die über einer Pflanzendecke unter sonst gleichen Verhältnissen. Die Schlufsfolgerung, welche aus den Beobachtungen abgeleitet werden darf, ist die, *dafs die freie Kohlensäure der Bodenluft auf den Gehalt der Atmosphäre an diesem Gase einen bestimmenden Einflufs ausübt, und zwar in der Weise, dafs die Luft um so mehr bereichert wird, je intensiver die Zersetzung der organischen Substanzen vor sich geht.* Diese Beeinflussung der atmosphärischen Kohlensäure durch die Bodenluft wird um so stärker hervortreten, je poröser der Boden ist, und vice versa, gleiche Mengen organischer Stoffe vorausgesetzt.

Im Sommer bewirkt Regen in der Folge eine Vermehrung der Kohlensäure in der Luft, auch ist diese reicher an Kohlensäure während der Nacht, als am Tage. Ebenso wird die Luft durch Frost reicher an Kohlensäure, als bei sinkendem Luftdrucke im Sommer. Die Kohlensäuremengen der Luft sind in der Nähe des Meeres geringer, als im Zentrum des Kontinentes.

Name des Beobachters	Ort	In 10 000 Volumtln. Luft Volumtle. CO_2				
		Mittel	Schwankungen		Differenz	
			Minim.	Maxim.	absolut	prozent.
T. E. Thorpe 1865/66	Über der irischen See	3,08	2,66	3,22	0,56	21,0
	Über d. atlantischen Ozean	2,95	2,66	3,36	0,70	26,3
	In Brasilien am Rande eines Urwaldes	3,28	3,07	3,48	0,41	13,3
F. Schulze 1868/71	Rostock	2,92	2,25	3,44	1,19	52,9
	1868 (Okt. bis Dezbr.)	2,89	2,25	3,44	1,19	52,9
	1869	2,86	2,45	3,40	0,95	38,8
	1870	2,90	2,59	3,33	0,74	28,6
	1871 (Juli)	3,01	2,67	3,50	0,83	31,1
W. Henneberg 1872	Weende	3,20	3,03	3,38	0,35	11,5
Risler 1872/73	Calèves bei Nyon (Schweiz)	3,03	2,53	3,49	0,96	37,9
J. Reiset 1873	Dieppe	2,94	2,82	3,10	0,28	9,9
J. Fittbogen und P. Hässelbarth 1874/75	Dahme (Brandenburg)	3,34	2,06	4,17	2,11	102,4
F. Farsky 1874/75	Tabor (Böhmen)	3,43	3,02	4,07	1,05	34,8
G. Wolffhügel 1874/75	München, am Boden	3,42	2,00	5,70	3,70	185,5
	in 4,3 m Höhe	3,40	2,20	6,50	4,30	195,0
A. Levy 1877/83	Montsourris bei Paris					
	1877	2,84	2,67	3,44	0,77	28,8
	1878	3,45	3,22	3,59	0,37	11,5
	1879	3,29	2,45	3,58	1,13	46,1
	1880	2,70	2,43	2,92	0,49	20,2
	1881	2,77	2,66	2,97	0,31	11,7
	1882	2,86	2,58	3,11	0,53	20,5
	1883	2,85	2,68	3,17	0,49	19,8
	im Durchschnitt	2,97	2,67	3,25	0,58	21,7
P. Truchot 1876	Clermont-Ferran im Wint.					
	bei gutem Wetter	3,30	2,1	4,6	2,5	118,6
	bei Regenwetter	4,60	4,2	5,1	0,9	21,4
	bei Schneefall	5,60	4,4	8,7	4,3	97,7
H. Macagno 1879	Palermo	3,60	2,00	7,60	5,60	280,0
J. v. Fodor 1877/79	Budapest 1877	4,14	3,79	4,86	1,07	28,2
	1878	3,74	3,34	4,15	0,81	24,2
	1879	3,79	3,47	4,46	0,99	28,5
A. Müntz und E. Aubin 1881	Paris	2,85	2,88	4,22	1,34	46,5
	Gipfel des Pic du Midi	2,86	2,69	3,01	0,32	11,9
E. Ebermayer 1883/84	Forst Karsten b. Planegg (bayer. Hochebene)					
	Fichtenjungholz 30 jähr.	3,32	2,70	4,13	1,43	52,9
	„ 60 jähr.	3,18	2,65	4,10	1,45	54,7
	Im Freien	3,20	2,52	4,50	1,98	78,5
	Forstamt Tölz (bayer. Geb.)	3,22	2,69	3,64	0,95	35,3
	Ramsau, Rosenheim und Hohenschwangau (b. Geb.) 1884	3,56	2,69	5,36	2,67	99,2
	Schottenhof bei Kelheim	3,45	2,73	5,49	2,76	101,1

(Fortschr. a. d. Gebiete der Agrikulturphys. 8. 405—23. München.)

Der Kohlensäuregehalt der Londoner Luft. Die während eines Zeitraumes von $2^1/_2$ Jahren ausgeführten Kohlensäurebestimmungen der Londoner Luft ergaben im Mittel 0,4 Volumproz., die der reinen Landluft 0,3 Volumproz. pro Mille CO_2. Am „Bank Holiday“ im August 1883 wurde der kleinste Kohlensäuregehalt (0,33 p. m.) ermittelt. An Nebeltagen wurden im Mittel 0,72 p. m. gefunden; der gröfste Kohlensäuregehalt ergab sich während eines langen Nebels im Dezember 1882 zu 1,41 p. c. Die Vermehrung und

Verminderung des Kohlensäuregehaltes fällt mit entsprechenden Änderungen in der Menge anderer Verunreinigungen der Luft zusammen. In dem Berichte wird das jährliche Schwanken des Kohlensäuregehaltes nachgewiesen. (Rep. of the Meteorolog. Council 1884. 51; Ztschr. d. österr. Ges. f. Meteorol. **20**. 153.)

G. Lechartier, *Über Feuergefahr durch Salpetersäure.* In verschiedenen Industrien, z. B. bei der Fabrikation explosiver Substanzen, wie Dynamit und Schiefsbaumwolle, wird Salpetersäure von sehr hoher Konzentration gebraucht, welche der des Monohydrats sehr nahe kommt. Solche Säure zeigt 48—49° B., was einem spezifischen Gewichte von 1,50—1,51 bei 15° entspricht. Durch azidimetrische Bestimmungen wurde ein Gehalt von 91—93 p. c. Monohydrat gefunden. Diese Säure besitzt, in geringer Dicke besehen, die Farbe des Olivenöles, sie raucht stark an der Luft und entwickelt im Lichte rasch rote Dämpfe. Wie das Monohydrat macht sie das Eisen passiv und verwandelt das Benzol ohne Zusatz von Schwefelsäure in Nitrobenzol. Sie bietet für den Transport und für die Manipulationen eben solche Gefahren, wie das Monohydrat. Der Vf. zählt verschiedene Fälle auf, wo die Säure auf dem Transporte dadurch Entzündungen veranlafst hat, dafs die Ballons, in denen sie enthalten war, leck geworden sind und die Säure mit Stroh oder anderen brennbaren Stoffen in Berührung gekommen ist; auch beschreibt er Versuche, durch die er zeigt, dafs Stroh, wenn es über 50° erwärmt war, nach dem Begiefsen mit dieser Säure sofort Feuer fing (vergl. **81.** 291 und **85.** 719.) (C. r. **102.** 539—41. [8.*] März.)

Walcott Gibbs, *Untersuchungen über zusammengesetzte anorganische Säuren* (vergl. Amer. Chem. Journ. **5.** 412.) *Phosphovanadate* bilden sich beim Erhitzen der Alkalivanadate mit freier Phosphorsäure, oder der Alkaliphosphate mit freier Vanadinsäure, resp. einem sauren Vanadat, ferner beim Vermischen der Alkaliphosphate und Alkalivanadate bei Gegenwart einer freien Säure, Bildungsweisen, welche analog denjenigen der Phosphowolframate und Molybdate sind. Die Phosphovanadate der schweren Metalle entstehen durch Kochen der entsprechenden sauren Vanadate mit Alkaliphosphaten oder mit Phosphorsäure, ebenso der entsprechenden Metallphosphate mit freier Vanadinsäure oder sauren vanadinsauren Salzen.

Die Alkalisalze der Phosphovanadinsäure sind schwefelgelb, in einigen Fällen hellgelb, sie sind krystallinisch, lösen sich schon in geringen Mengen Wasser mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von mehr Wasser zunächst orange, dann orangerot und schliefslich tiefrot wird. Es wird dabei Phosphorsäure in Freiheit gesetzt und werden neue Salze gebildet, in denen das Verhältnis der Vanadinsäure zur Phosphorsäure ein gröfseres ist. Eine ähnliche Veränderung bei der Einwirkung von Wasser zeigen die Arsenovanadate. Wenn man die obigen tiefroten Lösungen eindampft, so vollzieht sich ein Wechsel der Färbung in entgegengesetzter Reihenfolge, schliefslich erhält man wieder das gelbe Salz. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Salze durch Wasser zersetzt werden, macht es oft unmöglich, dieselben im Zustande absoluter Reinheit herzustellen, und macht die Reaktionen mit Metallsalzen unsicher. Wenn die Alkaliphosphovanadate mit Salpetersäure eingedampft werden, so wird die Base in einigen Fällen ganz abgespalten, und Phosphovanadinsäure bleibt gelöst, welche sich in Krystallen abzuscheiden vermag. Diese Trennung der Base findet oft schon bei Gegenwart eines Überschusses an Phosphorsäure statt. Die Lösungen der Alkaliphosphovanadate werden teilweise durch Staub oder Spuren organischer Substanzen mit grofser Leichtigkeit reduziert; in diesen Fällen nimmt die Lösung eine mehr oder weniger deutliche grünliche Färbung an, und dabei bilden sich Phosphovanadicovanadate. Die Lösungen dieser letzteren Salze werden durch Brom oder Salpetersäure schwer oxydiert, und es ist deshalb ratsam, bei der Bereitung der Phosphovanadate soviel als möglich die Anwesenheit reduzierender Substanzen zu vermeiden. Alkaliphosphovanadate lösen sich leicht in heifsen Lösungen von Wolframaten und Molybdaten auf, wobei orange oder orangerote Lösungen entstehen, welche manchmal schön krystallisierende Phosphovanadicomolybdate, resp. -wolframate liefern.

Was die Analyse der Phosphovanadate anbetrifft, so empfiehlt es sich zunächst, die Summe der Phosphorsäure und Vanadinsäure zu ermitteln, was durch Fällen der beiden Säuren durch Merkuronitrat aus kochender Lösung unter Verwendung eines geringen Überschusses von Quecksilberoxyd geschieht. Beim Glühen hält der Niederschlag etwas Quecksilberoxyd zurück, es ist daher vorteilhaft, beim Verbrennen des Filters eine gewogene Menge Natriumwolframat hinzuzusetzen und dann bis zur Gewichtskonstanz zu glühen. Die geschmolzene Masse enthält dann das Vanadin und den Phosphor in Form ihrer Pentoxyde. Behufs Reduktion der Vanadinsäure zu Dioxyd ist es am ratsamsten, die schwefelsaure Lösung mit schwefliger Säure in der Hitze zu behandeln, abzudampfen bis zur Trockne und den Rückstand in Wasser zu lösen, wobei die Farbe der Lösung blafsblau sein soll; die Lösung des Dioxydes wird zur Bestimmung desselben auf 80—100°

erwärmt und mit Kaliumpermanganat titriert. Von den Phosphovanadaten werden vom Vf. folgende beschrieben:

1 : 1 *Ammoniumphosphovanadat* wird aus Ammoniumvanadat und einem Überschusse von Ammoniumphosphat erhalten. Wird zu der Lösung vorsichtig Salpetersäure in geringen Mengen hinzugefügt, so entsteht eine tief orangerote Färbung, welche beim Erhitzen verschwindet. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich gelbe Krystallkörnchen ab, welche mit kaltem Wasser, in dem sie unlöslich sind, gewaschen werden. Sie besitzen die Zusammensetzung: $P_2O_5.V_2O_5(NH_4)_2O + H_2O$. — 1 : 1 *Silberphosphovanadat*, $P_2O_5.V_2O_5 2Ag_2O + 5H_2O$, entsteht aus dem obigen Ammoniumsalze beim Lösen in Ammoniumphosphat und Hinzufügen eines Überschusses einer Silbernitratlösung. — 6 : 4 *Kaliumphosphovanadat* bildet sich aus *Ammoniummagnesiumphosphovanadat*, $P_2O_8Mg_2(NH_4)_2$, beim Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumdivanadat. Dasselbe ist nach der Formel $4P_2O_5.6V_2O_5.3K_2O + 21H_2O$ zusammengesetzt. — 7 : 6 *Phosphovanadinsäure*, $7P_2O_5.6V_2O_5.3H_2O + 34aq$, erhält man beim Vermischen einer Phosphorsäurelösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumvanadat in Form einer anfangs amorphen Masse, welche nach einigen Tagen krystallinisch wird, und welche man mit kaltem Wasser wäscht, bis das Waschwasser eine orangerote Farbe annimmt. — 1 : 20 *Phosphovanadinsäure*, $20V_2O_5.P_2O_5 6H_2O + 53aq$, entsteht beim Vermischen von Phosphorsäure mit Ammoniummetavanadat. Die anfangs entstandene gelbe Lösung wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade zitronengelb und scheidet dann eine geringe Menge zitronengelber Krystalle ab. Mehr von letzteren gewinnt man beim Verdampfen der Mutterlauge und teilweiser Neutralisation mit Ammoniak. Die Lösung dieser Säure besitzt eine dunkelrote Farbe und stark saure Reaktion. Mit Silbernitrat und Thallium liefert sie zimmtfarbene flockige Niederschläge. Das Silbersalz ist leicht zersetzlich, besonders durch Kaliumchlorid, und aus der roten Lösung setzen sich rote Krystalle ab, welche im reflektierten Lichte schwarz erscheinen. Das *phosphodivanadinsaure Ammonium*, $P_2O_5.2V_2O_5(NH_4)_2O.2H_2O + 5aq$, bildet sich bei der oben beschriebenen Reaktion zwischen Phosphorsäure und Ammoniummetavanadat.

Die Salze der *Arseniovanadate* werden unter genau den nämlichen Bedingungen, wie diejenigen der Phosphovanadate gewonnen, auch stimmen jene mit diesen in den Eigenschaften überein. Man bestimmt ihren Arsengehalt nach der Reduktion mit schwefliger Säure mittels Schwefelwasserstoff. 5 : 8 *Arseniovanadinsäure*, $5As_2O_5.8V_2O_5.3H_2O + 24aq$, bildet sich durch Versetzen der Lösungen von Natriumdivanadat und Natriumarseniat in kochendem Wasser mit Salpetersäure.

Die *Phosphovanadicovanadate* werden leicht beim Kochen von Vanadindioxyd oder Pentoxyd mit Alkaliphosphaten dargestellt oder durch Schmelzen der Mischung der Oxyde, welche beim Glühen von Ammoniummetavanadat mit Alkaliphosphaten erhalten werden; ferner bei partieller Reduktion der dabei sich bildenden Phosphovanadate oder durch Hinzufügen der Lösungen von Vanadindioxyd zu den Lösungen der Phosphovanadate. Die Alkaliphosphovanadicovanadate besitzen eine grüne Färbung, welche bei großen Krystallen sehr dunkel, sogar schwarz erscheint, und zeichnen sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus. Die Analyse dieser Verbindungen ist bereits bei den Phosphovanadaten beschrieben worden; das Vanadindioxyd wird direkt durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in verdünnten, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösungen bestimmt. — 18 : 1 : 2 *Ammoniumphosphovanadicovanadat* besitzt die Zusammensetzung $18V_2O_5.VO_2.2P_2O_5.7(NH_4)_2O + 50aq$, und entsteht beim Vermischen der Lösung von Ammoniumphosphovanadat mit einer salzsauren Lösung von Vanadindioxyd. — 4 : 5 : 1 *Phosphovanadicovanadinsaures Natrium*, $5P_2O_5.4V_2O_5.VO_2.4Na_2O + 37aq$, wird durch Kochen einer Lösung von Natriumphosphat mit Vanadinoxyden, erhalten durch Glühen von Ammoniummetavanadat, dargestellt. Wenn Lösungen von Kaliumdivanadat und Kaliumphosphat, K_2HPO_4, erhitzt werden, und man dann eine salzsaure Vanadindioxydlösung hinzusetzt, so gewinnt man 12 : 12 : 6 *Kaliumvanadicophosphovanadat*, $12P_2O_5.12VO_2.6V_2O_5.5K_2O + 40aq$, in schwarzen Krystallen, welche durch heißes Wasser in die grüne Verbindung $12P_2O_5.14VO_2.6V_2O_5.7K_2O + 52aq$ verwandelt werden. Aus Ammoniummetavanadat oder Divanadat und Ammoniumphosphat erhält man 14 : 16 : 6 *Ammoniumphosphovanadicovanadat*, $14P_2O_5.16VO_2.6V_2O_5.7(NH_4)_2O + 67aq$, und aus diesem durch kochendes Wasser das Salz $10P_2O_5.11VO_2.5V_2O_5.5(NH_4)_2O + 41aq$.

Die *Arseniovanadicovanadate* stellt man durch Mischen von arsensauren Alkalien und Vanadaten mit salzsauren Lösungen von Vanadindioxyd her. Das 12 : 12 : 6 *Ammoniumsalz*, $12As_2O_5.12AsO_2.6V_2O_5(NH_4)_2O + 7aq$, ist schwarz, die Lösung desselben grün. Aus heißer Lösung scheidet sich das olivengrüne Salz, $9As_2O_5.9VO_2.8V_2O_5.4(NH_4)_2O + 11aq$, aus.

Die *Vanadicovanadate* bilden sich, wenn Lösungen von Vanadaten gemischt werden mit solchen von Vanadindioxyd unter teilweiser Reduktion, krystallisieren und besitzen

eine grüne Farbe. 2:4 *Ammoniumvanadicovanadat*, $4V_2O_5.2VO_2.(NH_4)_2O + 8aq$, entsteht, sobald eine Lösung von Vanadindioxyd in Salzsäure zu Ammoniummetavanadat hinzugefügt wird.

Das Studium der bekannten Vanadate ergiebt sieben Reihen von Salzen:

I. $nR_2O.2n + 2V_2O_5$
II. $nR_2O.2n + 1V_2O_5$
III. $nR_2O.2n - 1V_2O_5$
(?) $nR_2O.2n - 2V_2O_5$
IV. $nR_2O.2n - 3V_2O_5$
V. $nR_2O.2n - 4V_2O_5$
VI. $nR_2O.2n - 5V_2O_5$
VII. $nR_2O.2n - 6V_2O_5$,

von denen die erste Reihe mit den Metawolframaten korrespondiert. Diese Ansicht wird gestützt durch die vom Vf. nachgewiesene Existenz zweier Wolframate, 1. des 16:3:4 *Natriumammoniumwolframates*, $16WO_3.3Na_2O.4(NH_4)_2O + 18aq$, welches erhalten wurde, als in eine heifse Lösung von 15:5 Natriumwolframat eine Auflösung von glasiger Phosphorsäure in Glycerin, welche durch Ammoniak neutralisiert worden war, gegossen wurde, und 2. des 12:1:4 *Ammoniumnatriumwolframates*, $12WO_3.Na_2O.4(NH_4)_2O + 14aq$, welches durch Erwärmen von sirupöser Phosphorsäure und absolutem Alkohol auf 80° C., Neutralisieren mit Ammoniak und Versetzen mit 12:5 Natriumwolframatlösung gewonnen wurde. (Amer. Chem. Journ. **7.** 209—38.)

Zusammensetzung des Regenwassers in London. In den an drei Stationen, in der City, im NE und NW von London, zu gleicher Zeit gesammelten Proben von Regenwasser wurden die Chloride und Sulfate quantitativ bestimmt. Die Menge der Verunreinigungen war im Mittel in der City doppelt so grofs, als in den Vorstädten, die Art der Verunreinigungen aber an allen Stellen die gleiche. Die zu verschiedenen Zeiten gesammelten Proben haben sehr verschiedene Zusammensetzung, im Sommerregen fand sich ein höherer Sulfatgehalt als im Winterregen. Es scheint, als ob die Sulfate gröfstenteils von der Zersetzung tierischer und pflanzlicher Stoffe herrühren und nicht allein der Verbrennung von Kohlen zuzuschreiben sind. Das in der City aufgefangene Regenwasser ist nie sauer, säuert aber beim längeren Stehen in offenen Gefäfsen. (Rep. of the Meteorolog. Council 1884. 22; Ztschr. d. österr. Ges. f. Meteor. **20.** 228.)

P. T. Cleve, *Beiträge zur Kenntnis des Samariums.* (Schlufs von S. 227.) Samariumkaliumchromat, $SmK2CrO_4 + 3H_2O$; Samariumformiat, $Sm3CHO_2$; Samariumacetat, $Sm3C_2H_3O_2 + 4H_2O$; Samariumpropionat, $Sm3C_3H_5O_2 + 3H_2O$; Samariumäthylsulfat, $Sm3C_2H_5.SO_4 + 9H_2O$; Samariumoxalat, $Sm_23C_2O_4 + 10H_2O$; Samariumkaliumoxalat, $KSm2C_2O_4 + 2(^1/_2?)H_2O$; Samariumsuccinat, $Sm_23C_2H_4(CO_2)_2 + 5H_2O$ (bei 100° getrocknet $3H_2O$); Samariumtartrat, $Sm_23C_2H_2(OH_2)_2 + 6$ (getrocknet bei 100°: 2) H_2O; Samariumcitrat, $SmC_3H_4(OH)(CO_2)_3 + 6$ (bei 100° getrocknet: 1) H_2O; Samariumpikrat, $Sm3C_6H_2(NO_2)_3O + 8H_2O$. (Chem. N. **53.** 100—102. 26. Febr.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über die Anwendung von Kaliumsulfat beim Fraktionieren der seltenen Erden.* (C. r. **102.** 398—99. [22.*] Febr.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über das Äquivalent der Terbinerden.* (C. r. **102.** 395 bis 398. [22.] Febr. und 483. [29.] Febr.)

A. Recoura, *Über die isomeren Zustände des Chromsesquichlorides.* In der Geschichte des Chromsesquichlorides herrscht einige Verwirrung, weil dieses Salz in verschiedenen Modifikationen existiert, welche bis jetzt nicht in festem Zustande dargestellt werden konnten, während ihre Lösungen sich unter verschiedenen Einflüssen ineinander umwandeln. Der Vf. hat auf thermischem Wege versucht, einige Klarheit in die Sache zu bringen.

Nur das wasserhaltige Chromsesquichlorid ist bis jetzt in festem Zustande isoliert worden. Man erhält es in Lösung durch Reduktion von Chromsäure oder von Chromaten bei Gegenwart von Salzsäure. Aus dieser Lösung läfst es sich schwierig abscheiden, wegen seiner aufserordentlichen Löslichkeit in Wasser und seiner grofsen Veränderlichkeit beim Erwärmen. Neuerlich hat Godefroy ein Mittel angegeben, Lösungen des Salzes in organischen Verbindungen darzustellen, aus denen es sich in festem Zustande abscheidet (**85.** 165); der Vf. zieht indessen folgende Methode vor, welche sehr einfach ist, um in kurzer Zeit grofse Mengen des krystallisierten grünen Sesquichlorides darzustellen. Man bereitet eine gesättigte Lösung des Sesquichlorides in beliebiger Weise und fällt das Chlorid daraus durch einen Strom von Chlorwasserstoffgas. Es scheidet sich die Hälfte des ge-

lösten Salzes ab, und zwar in Form smaragdgrüner Krystalle, welche auf porösem Porzellan unter Abschlufs von feuchter Luft getrocknet werden.

Dieses Hydrat ist in Wasser sehr leicht löslich. 100 Tle. Wasser lösen ungefähr 130 Tle. bei 15°. Die dabei auftretende Lösungswärme ist so gering, dafs man sie vernachlässigen kann:

$$Cr_2Cl_3.13HO \text{ fest} + 300HO = Cr_2Cl_3 \text{ gelöst} \quad . \; . \; . \; . \quad -0{,}04 \text{ cal.}$$

Die verdünnten Lösungen sind smaragdgrün. Sie geben ein Absorptionsspektrum, welches aus einer einzigen grünen Bande besteht, die fast das ganze Grün einnimmt. Die Flamme einer Kerze, durch eine solche Lösung betrachtet, erscheint vollständig grün. Läfst man diese Lösungen stehen, so ändern sie nach kurzer Zeit ihre Farbe; das Grün wird dunkler, und nach etwa zehn Tagen ist die Lösung blauviolett geworden. Die Flamme einer Kerze erscheint dann von einem roten Rande umgeben und wird schliefslich vollständig rotviolett. Neben der grünen Bande des Absorptionsspektrums beobachtet man eine rote von mehr oder weniger Intensität.

Auch durch die Wärme werden die grünen Lösungen umgewandelt, worauf der Vf. in einer nächsten Arbeit eingehen wird.

Momentan und vollständig erfolgt die Umwandlung nach Zusatz einer äquivalenten Menge Natron zur grünen Lösung und Wiederauflösung des gebildeten Niederschlages von Chromsesquioxyd in einer äquivalenten Menge Salzsäure, wodurch eine violette Lösung entsteht.

Um auf thermischem Wege eine Lösung des Sesquichlorides zu charakterisieren, benutzt der Vf. folgende Reaktion:

$$Cr_2Cl_3 \text{ gelöst} + 3NaO \text{ gelöst} = 3NaCl \text{ gelöst} + Cr_2O_3 \text{ gefällt} + Q,$$

und dann zur Vervollständigung:

$$Cr_2O_3 \text{ gefällt} + 3HCl \text{ gelöst} = Cr_2Cl_3 \text{ gelöst} + Q'.$$

Frische Lösung des grünen Chlorides. Man löst das krystallisierte Chlorid in Wasser. Die Flüssigkeit (1 Äq. Cr_2Cl_3 = 18 l) wird sofort mit 3 Äq. Natron (1 Äq. NaO = 2 l) behandelt. Hierauf löst man das gefällte Oxyd durch 3 Äq. Salzsäure (1 Äq. HCl = 2 l). Mit der so erhaltenen violetten Lösung wiederholt man die vorigen beiden Operationen.

Folgende Resultate ergaben sich bei 10°:

1. Cr_2Cl_3 grün gelöst + 3NaO gelöst = 3NaCl gelöst + Cr_2O_3 gefällt: +31,5 cal
2. Cr_2O_3 gefällt + 3HCl gelöst = Cr_2Cl_3 blau gelöst . . . . +20,7 cal
3. Cr_2Cl_3 blau gelöst + 3NaO gelöst = 3NaCl gelöst + Cr_2O_3 gefällt: +22,2 cal
4. Cr_2O_3 gefällt + 3HCl gelöst = Cr_2Cl_3 blau gelöst . . . . +20,4 cal.

Hieraus ergiebt sich folgendes:

1. Die Versuche 1. und 2. bilden einen Cyklus, in welchem man von einer grünen Lösung ausgeht, um zu einer violetten zu gelangen, wobei 3 Äq. Chlornatrium gebildet werden. Zieht man daher von der Summe 31,5 + 20,7 das Dreifache der Neutralisationswärme des Natrons durch Salzsäure bei 10°, also 3 × 14,25 ab, so erhält man die Umwandlungswärme τ der grünen Lösung in violett: τ = 9,4 cal. Die Reihe der Versuche 2., 3., 4. zeigt, dafs die violette Lösung ein definitiver Zustand ist, und sie ergiebt als Neutralisationswärme des Chromsesquioxydes durch Salzsäure die Zahl 20,7 = 3 × 6,9, welche bereits nach anderen Methoden gefunden wurde.

Alte Lösung des grünen Chlorides.

$$Cr_2Cl_3 \text{ grün, gelöst und violett geworden} + 3NaO \text{ gelöst} = 3NaCl \text{ gelöst} + Cr_2O_3 \text{ gefällt}: +22{,}0 \text{ cal}$$

$$Cr_2O_3 \text{ gefällt} + 3HCl \text{ gelöst} = Cr_2Cl_3 \text{ gelöst} \quad . \; . \; . \quad -20{,}1 \text{ cal.}$$

Dieses Resultat zeigt, dafs der Endzustand einer alten Lösung derselbe ist, wie derjenige, welchen man erhält, wenn man das aus der grünen Lösung gefällte Oxyd in Salzsäure löst. (C. r. **102**. 515—18. [1.*] März.)

A. Recoura, *Über die isomeren Zustände des Chromsesquichlorides. Graues wasserhaltiges Chlorid.* In seiner letzten Mitteilung (S. 293) hat der Vf. das krystallisierte grüne Sesquichlorid beschrieben und eine Methode zur raschen Darstellung desselben angegeben. Er hat ferner gezeigt, dafs die Lösung dieses Körpers in Wasser nicht beständig ist, sondern sich unter verschiedenen Einflüssen und selbst freiwillig blauviolett färbt. Um nachzuweisen, dafs diese so umgewandelte Lösung ein isomeres Sesquichlorid enthält, war es nötig, das darin gelöste Salz zu isolieren. Dieses kann in folgender Weise geschehen.

Darstellung und Eigenschaften des festen, wasserhaltigen, grauen Chlorides. Dieses Chlorid war bis jetzt nur in gelöstem Zustande bekannt; man erhält es, wenn man violetten Chromalaun durch Chlorbarium zersetzt. Der Vf. hat gezeigt, daſs diese Lösung identisch mit derjenigen ist, welche man durch freiwillige oder künstliche Umwandlung des grünen Chlorides erhält. Allein es ist unmöglich, aus dieser Lösung, welche sehr verdünnt ist, das Chlorid abzuscheiden. Um dieses zu erreichen, hat der Vf. dasselbe Verfahren angewendet, welches er zur Darstellung des grünen krystallisierten Chlorides und des Chromchlorürs benutzte, und welches darin besteht, eine sehr konzentrierte Lösung durch einen Strom von Salzsäuregas zu fällen. Zur Darstellung einer solchen sehr konzentrierten Lösung des grauen Chlorides wandelt man eine sehr konzentrierte Lösung des grünen Chlorides durch Einwirkung von Wärme um. Die thermische Untersuchung der konzentrierten, erhitzten Lösungen des grünen Chlorides hat gezeigt, daſs diese Lösungen sich destoweniger leicht umwandeln, je konzentrierter sie sind. Das beste Konzentrationsverhältnis erhält man, wenn man gleiche Gewichte grünes Chlorid und Wasser anwendet. Wird eine solche Lösung einige Minuten lang auf 80° erhitzt und dann bei 0° mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich ein pulverförmiger grauer Niederschlag ab, welchen man sofort trennt, auspreſst und auf porösem Porzellan trocknet.

Dieser Niederschlag bildet ein graues Pulver. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $Cr_2Cl_3.13HO$, also genau die des auf gleiche Weise dargestellten grünen Hydrates. Es ist sehr löslich in Wasser und giebt eine blauviolette Lösung, welche identisch mit derjenigen ist, die durch Umwandlung einer grünen Lösung erhalten wird. Der blauviolette Zustand entspricht also einem bestimmten isomeren Zustande des Chromsesquichlorides. Aber während das grüne Hydrat $Cr_2Cl_3.13HO$ sich nur in einer groſsen Menge Wasser löst und dabei eine kaum wahrnehmbare Menge Wärme entwickelt, so giebt das graue Hydrat $Cr_2Cl_3.13HO$ beim Auflösen eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung:

$$Cr_2Cl_3.13HO \text{ grün} + Aq = Cr_2Cl_3 \text{ grün gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -0{,}04\,\text{cal}$$
$$Cr_2Cl_3.13HO \text{ grau} + Aq = Cr_2Cl_3 \text{ grau gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +12{,}02\,\text{cal.}$$

Hieraus ergiebt sich eine wichtige Konsequenz. Der Vf. hat gezeigt, daſs der Übergang der grünen in die blauviolette Lösung unter Entwicklung von 9,4 cal erfolgt. Für den Übergang des festen grünen Chlorides in das feste graue muſs demnach eine Wärmeabsorption von —2,66 cal eintreten:

$$Cr_2Cl_3.13HO \text{ grün} = Cr_2Cl_3.13HO \text{ grau} \; -0{,}04 + 9{,}4 - 12{,}02 \quad . \quad . \quad . \quad -2{,}66\,\text{cal.}$$

Die Erscheinung ist demnach umgekehrt.

Während die blauviolette Lösung der beständige Zustand einer verdünnten Lösung von Chromsesquichlorid ist, repräsentiert das grüne Chlorid den beständigen Zustand des festen Chlorides oder einer sehr konzentrierten Lösung desselben. Zum Beweise hierfür wurde durch thermische Messungen konstatiert, daſs, wenn man z. B. eine verdünnte Lösung von beliebigem Anfangszustande erhitzt, diese sich nach dem Abkühlen um so mehr der blauvioletten Lösung nähert, je verdünnter sie war; wenn man dagegen eine konzentrierte Lösung erhitzt, so nähert sie sich, welches auch immer ihr Anfangszustand gewesen sein mag, um so mehr der grünen Lösung, je konzentrierter sie war.

Wasserfreies Chlorid. Das pfirsichblütenfarbene wasserfreie Chlorid, welches in reinem Wasser unlöslich ist, löst sich bekanntlich sehr leicht bei Gegenwart einer Spur von Chromchlorür. Um das gelöste Chlorid zu charakterisieren, hat der Vf. das so gebildete Hydrat isoliert und gefunden, daſs es identisch mit dem grünen Chlorid ist. Es wurden hierzu zwei Wege eingeschlagen:

1. Löst man einen groſsen Überschuſs des wasserfreien Chlorides in einer kleinen Menge Wasser von 0°, so erhält man eine grüne Lösung, welche nach dem Absaugen an der Filterpumpe einen festen Rückstand hinterläſst, der nichts anderes als das grüne Chlorid ist (nach thermischen Messungen).

2. Aus einer gesättigten Lösung des wasserfreien Chlorides wurde das Salz durch einen Strom Chlorwasserstoffgas gefällt und auf diesem Wege ebenfalls das grüne Chlorid erhalten.

Sehr bemerkenswert ist, daſs diese Lösung, welche freiwillig oder künstlich das grüne Chlorid hinterläſst, durch ganz bestimmte thermische Eigenschaften charakterisiert ist, welche unabhängig von der Wassermenge sind, die man zur Darstellung der Lösung benutzt hat, und auch verschieden von denjenigen sind, welche das grüne Chlorid charakterisieren:

$$Cr_2Cl_3 \text{ gelöst in } n\,Aq + 3\,NaO \text{ gelöst} = 3\,NaCl \text{ gelöst} + Cr_2O_3 \text{ gefällt} \quad +26{,}2\,\text{cal,}$$

wo n eine beliebige Zahl sein mag. Eine Lösung des grünen Chlorides würde +31,5 cal

entwickeln. Die Erklärung dieser Thatsache steht wahrscheinlich damit im Zusammenhange, daſs das wasserfreie Sesquichlorid durch eine Spur von Chromchlorür in Lösung gebracht werden kann.

Der Vf. faſst die Resultate seiner Untersuchungen folgendermaſsen zusammen: Es existieren zwei isomere Varietäten des Chromsesquichlorides: eine grüne, welcher sich das violette wasserfreie Chlorid anschlieſst, und eine graue. In ihren Lösungen stellen diese beiden Salze zwei extreme Zustände dar, welche sich ineinander umwandeln können, indem die blaugrüne Lösung, welche im verdünnten Zustande beständig ist, durch Mittelzustände in die grüne Lösung übergeht, welche für sehr konzentrierte Lösungen den beständigen Zustand bildet.

Bei der Darstellung der Lösungen des Sesquichlorides erhält man fast immer einen intermediären Zustand zwischen diesen beiden Extremen, woraus sich die mannigfachen Widersprüche erklären, die man in den Angaben über diese Lösungen findet. Bekanntlich werden dieselben in der Regel entweder durch Reduktion von Chromaten oder durch Lösung des wasserfreien Chlorids gewonnen (intermediäre Lösungen) oder auch durch Wechselzersetzung eines violetten Chromsalzes mit einem Chlorid (graublaue Lösung). Aus allen diesen wird durch eine äquivalente Menge Kali ein Chromoxyd gefällt, welches stets dasselbe ist.

Diese beiden hier beschriebenen Varietäten des Chromchlorides sind aber nicht die einzigen, wie der Vf. in einer nächsten Arbeit zu zeigen gedenkt. (C. r. **102.** 548—51. [8.*] März.)

A. E. Jordan und **Thomas Turner,** *Über den Zustand des Siliciums im Guſseisen.* (Chem. N. **53.** 106. 26. [18.] Febr. London, Chem. Soc.)

F. Isambert, *Über die Einwirkung des Salzsäuregases auf das Eisen.* Gasförmige Salzsäure greift in der Wärme mehrere Metalle an, unter Entwicklung von Wasserstoff; der Wasserstoff aber wirkt bei derselben Temperatur auf die gebildeten Chloride und reduziert daraus das Metall. Ein passendes Gemenge beider Gase muſs also auf das Metall, sowie auf dessen Chlorid ohne Einfluſs sein. Die Auffindung eines solchen ist zuerst Depray gelungen, welcher gezeigt hat, daſs durch Einwirkung gleicher Volume von Wasserstoff und Wasserdampf auf Eisen oder Eisenoxyde nur Eisenoxydul entsteht H. Sainte Claire-Deville hat dieses Resultat im Jahre 1870 durch seine Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen und von Wasserstoff auf die Oxyde des Eisens vervollständigt. Versuche gleicher Art über die Einwirkung von Salzsäure liegen aber bis jetzt nicht vor. Sie wurden von dem Vf. ausgeführt, welcher darüber in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Das Problem gestaltet sich einfacher, als jene, denn die Salzsäure giebt mit Eisen nur ein einziges Chlorid; es ist ferner möglich, den Druck sehr beträchtlich zu variieren, und die Analyse des Gasgemenges ist stets sehr leicht. Um solche Untersuchungen auszuführen, brachte der Vf. fein verteiltes Eisen in eine erhitzte Porzellanröhre. Durch zwei in die Öffnungen der Röhre eingekittete Dreiweghähne konnte man einerseits die Verbindung mit einem Manometer, welches den inneren Druck angiebt, und andererseits mit einer Quecksilberpumpe herstellen, welche zur Einführung und zur Extraktion der Gase diente.

Auſserdem ist eine Vorrichtung angebracht, um die Gase zu trocknen und nach Belieben durch die Röhre zu leiten, ohne dabei den Druck zu verändern.

Die Resultate, zu denen der Vf. gelangte, sind folgende: Die Menge Wasserstoff, welche in dem Gasgemenge frei wird, ist um so geringer, je höher die Temperatur ist: ein Gas, welches bei Dunkelrotglut nicht mehr wirkte, enthielt 89—91 p. c. Wasserstoff, bei heller Rotglut 67—69 p. c. und bei noch höherer Temperatur nur 55 p. c. Die Einwirkung der Salzsäure folgt also demselben Gange, wie die des Wasserdampfes auf das Eisen bei den Versuchen von H. Sainte Claire-Deville. Von vornherein sollte man das Umgekehrte annehmen; allein das Resultat wird begreiflich, wenn man erwägt, daſs die Bildungswärme der Salzsäure mit der Temperatur zunimmt, wie Berthelot gezeigt hat, während die Bildungswärme des Eisenchlorürs wahrscheinlich das umgekehrte Verhältnis zeigt.

Ein Einfluſs des Druckes auf das Gasgemenge konnte nicht beobachtet werden. Ein Umstand, welcher bei diesen Versuchen beobachtet wurde, verdient besonders erwähnt zu werden.

Das Eisen scheint sich nämlich zu verflüchtigen und von den kälteren Teilen der Röhre zu den wärmeren zu destillieren. Dies ist nur eine Konsequenz der beobachteten Thatsachen. Das Gasgemenge, welches das Eisenchlorür bei ziemlich niedriger Temperatur mit sich fortnimmt, wirkt bei höherer Temperatur reduzierend, wobei sich Salzsäure bildet. Läſst man dasselbe Gas mehrmals hinter einander zirkulieren, so kann man

ziemlich beträchtliche Mengen Eisen auf diese Weise transportieren, welches sich in schönen glänzenden Krystallen abscheidet. (C. r. **102**. 423—25. [22.*] Febr.)

Kleine Mitteilungen.

Regenerieren von Mutterhefe. Man füllt bei Abnahme der Mutterhefe den Hefeneimer nur zu zwei Drittel und giebt das gut gesäuerte Hefengut oder frische Maische aus gutem Malz hinzu. Von dieser Mutterhefe nimmt man wieder, wenn sie bis zur Hälfte ihrer Saccharometeranzeige vergoren ist, $^1/_2$—$^2/_3$ ab und ersetzt sie durch neues saures Hefengut, was man zwei- bis dreimal wiederholt. Die so regenerierte Mutterhefe soll dann — ähnlich wie es in Prefshefefabriken geschieht — gewaschen werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1885. 765.)

Versuche einer qualitativen Analyse der im Handel vorkommenden Farbstoffe,[1] von Otto N. Witt. Die Zahl der im Handel vorkommenden Farbstoffe und namentlich der künstlich erzeugten ist eine aufserordentlich grofse und ihre Unterscheidung und Erkennung wird noch erschwert durch die Gewohnheit der Fabrikanten und Händler, ein und dasselbe Produkt mit verschiedenem Äufseren und unter verschiedenen Namen dem Konsumenten zu liefern. So führt z. B. das von Martius entdeckte Dinitro-α-Naphtol im Handel die Namen: Martiusgelb, Naphtolgelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Primerose (Schlüsselblumengelb) u. a. Für den Färber und Drucker sowie die anderen Konsumenten von künstlichen Farbstoffen ist es nun aber von gröfster Wichtigkeit, zu wissen, ob die vielen bei ihnen einlaufenden und meist als Neuheiten bezeichneten Farbstoffmuster wirklich neue Farbstoffe oder nur neue Qualitäten bekannter Farbstoffe darstellen. In letzterem Falle genügt eine quantitative vergleichende Probefärbung, um über den Wert des eingesandten Musters sich Rechenschaft zu geben. In ersterem Falle aber erscheint ein eingehenderes Studium des neuen Farbstoffes im Interesse des Farbstofffabrikanten sowohl, wie in dem des Konsumenten dringend geboten. Nur durch genauere Untersuchung eines neuen Farbstoffes lassen sich die Vorteile, welche derselbe besitzt, erkennen. Nicht wenige Färber haben bedeutende Erfolge dadurch erzielt, dafs sie früher als andere lernten, neue Farbstoffe zu verwenden und zu befestigen. Es ist daher das Bestreben der Farbstoffkonsumenten, neu erfundene Farbstoffe frühzeitig zu erhalten und kennen zu lernen, kaum geringer, als das der Farbstofffabrikanten, derartige neue Erfindungen in den Handel zu bringen. Trotzdem sind die Fälle nicht selten, wo Färber oder Drucker Muster neuer Farbstoffe gar nicht untersuchen, weil sie nach oberflächlicher Betrachtung dieselben für identisch mit schon bekannten Erzeugnissen erachten, oder weil ihnen die qualitative Untersuchung der Farbstoffe als etwas zu Mühsames erscheint, um dieselbe mit jedem einzelnen Muster, welches sie erhalten, vorzunehmen. Es ist daher der Zweck der vorliegenden Arbeit, den allgemeinen Gang solcher Prüfungen darzulegen und dabei die wichtigsten der im Handel vorkommenden Farbstoffe zu berücksichtigen. Eine erschöpfende Charakteristik aller Farbstoffe zu liefern, ist schon deswegen nicht möglich, weil fortwährend neue Produkte auftauchen und alte verschwinden. Dagegen wird es nicht schwer fallen, solche neue Produkte, oder ältere hier nicht berücksichtigte, in das unten gegebene Schema einzufügen, sobald nur dieses sich im täglichen Gebrauche auch für andere so bequem erweist, wie es dem Vf. seit Jahren gewesen ist.

Die vorliegende Arbeit ist somit ein Versuch, alle im Handel vorkommenden Farbstoffe nach ihren Reaktionen, ohne Berücksichtigung der Konstitutionsverhältnisse, zu klassifizieren und dabei für jeden Farbstoff nur diejenigen Reaktionen auszuwählen, deren Ausführung einfach, rasch und sicher ist und erlaubt, den Farbstoff von anderen, ähnlichen zu unterscheiden.

Ehe Vf. indessen zu seinem eigentlichen Thema übergeht, mufs er der Thatsache gedenken, dafs eine nicht geringe Zahl der im Handel vorkommenden und mit bestimmten Namen bezeichneten Farbstoffe keineswegs einheitlicher Natur, sondern Gemische zweier ober mehrerer Farbstoffe sind. Da nun solche Gemische, der Natur der Sache nach eine weit geringere Anwendbarkeit besitzen, als einheitliche Produkte; da sie ferner bei der qualitativen Prüfung nur undeutliche und verworrene Reaktionen zu geben vermögen, so ist es von gröfster Wichtigkeit, sich vor dem Beginn der eigentlichen Prüfung davon zu überzeugen, dafs das vorliegende Produkt einheitlicher Natur ist. In den meisten Fällen ist dies sehr einfach.

Mechanische Gemische lassen sich fast immer dadurch erkennen, dafs man ihr Pulver auf etwas Fliefspapier streut und mit Wasser oder Alkohol stark befeuchtet, wobei es meist vorteil-

[1] Ohne Berücksichtigung der Anthracenfarbstoffe, welche in Eigenschaften, Handelsform und Anwendung zu verschieden sind, um mit anderen Farbstoffen zusammen abgehandelt zu werden.

haft ist, das Lösungsmittel auf die Rückseite des Fliefspapiers zu träufeln oder zu spritzen. Die einzelnen Teilchen des Farbstoffpulvers lösen sich auf und werden vom Filtrierpapier aufgesogen. So entstehen strahlige und wellige Zeichnungen auf dem Papier, welche, wenn das Produkt einheitlich war, alle von gleicher Farbe sind. Lag aber ein Gemisch vor, so fliefsen die verschiedenen Farbstoffteilchen jedes mit der ihm eignen Farbe aus, und das Papier erscheint, je nach der Zahl der zusammengemischten Farbstoffe, zwei- oder mehrfarbig gezeichnet. Besonders deutlich zeigt sich die Erscheinung, wenn man das noch nasse Papier im durchfallenden Lichte betrachtet. Dabei kann man denn auch, je nach dem Vorwalten der einen oder anderen Farbe einen annähernden Schlufs auf das quantitative Verhältnis der zusammengemischten Farbstoffe ziehen. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als es notwendig ist, eigentliche Mischungen von „auf Nuance gestellten“ Farbstoffen zu unterscheiden, welche letzteren, der Hauptmasse nach einheitlich, geringe Beimengungen eines anderen Farbstoffes enthalten zum Zwecke der Nuancierung. So findet sich z. B. in den meisten billigen Rotvioletts etwas Fuchsin. Solche „auf Nuance gestellte“ Farbstoffe lassen sich, sobald die Natur des zum Stellen benutzten Farbstoffes erkannt ist, in genau derselben Weise untersuchen wie einheitliche Produkte. Nur in seltenen Fällen wird die geringe Menge der Beimischung störend wirken, und selbst dann ist es leicht, diese Störung auf ihre wahre Ursache zurückzuführen.

In der Klasse der Azofarben kommen mitunter Mischungen vor, bei denen die gemischten Produkte in der Nuance zu ähnlich sind, als dafs sie durch Ausfliefsen auf dem Papier neben einander erkannt werden könnten. Hier hilft man sich, indem man die Fähigkeit fast aller Azokörper, sich in Schwefelsäure mit auffallenden Farbentönen zu lösen, benutzt. Mit einem Platinspatel streut man vorsichtig etwas des zu prüfenden Pulvers auf die Oberfläche reiner, wasserheller, konzentrierter Schwefelsäure, welche sich in einem Porzellanschälchen befindet. Man beobachtet nun, ob alle Teilchen mit gleicher Farbe in der Schwefelsäure sich lösen. Hat man z. B. ein Gemisch von Orange mit Croceïnscharlach, so werden sich beim Aufstreuen dieses Pulvers auf Schwefelsäure karminrote Streifen neben indigoblauen zeigen und damit die Natur des Gemisches verraten. Diese Prüfungsmethode ist ungemein scharf und empfindlich.

Mechanische Gemische sind bei weitem am häufigsten. Es kommen indessen auch innigere Mischungen vor, wie solche durch gemeinsame Fällung oder Verdampfung von Farbstofflösungen erhalten werden. Hier führen nur qualitative Probefärbungen zum Ziel. In fast allen derartigen Fällen besitzt nämlich der eine Bestandteil des Gemisches gröfsere Affinität zur Gewebsfaser, als der andere, und gerade darin liegt eben der Hauptnachteil solcher Gemische. Stellt man sich nun ein kleines Färbebad her und färbt in demselben successive kleine Woll- oder Seidenmuster bis zur Erschöpfung des Bades, so werden diese Muster, wenn der Farbstoff einheitlich war, nur eine Schattierung ein- und derselben Nuance bilden. Lag aber ein Gemisch vor, so werden das erste und letzte Muster in der Nuance völlig verschieden, die dazwischen liegenden aber Übergänge der Anfangs- in die Endnuance sein. Mitunter ist die auf diese Weise erzielte Trennung sehr scharf. Liegt z. B. ein Gemisch von grün und violett vor, so absorbiert ein in demselben ausgefärbtes Wollenpröbchen nur das Violett und hinterläfst ein grünes Bad, in welchem Seide sich grün färbt. Auch zufällige oder aus der Fabrikation stammende mifsfarbige Verunreinigungen von Farbstoffen lassen sich auf diese Weise leicht erkennen.

Solche Probefärbungen lassen sich in wenigen Minuten ausführen, wenn man als Färbekessel ein weites Reagensgläschen, als Färbebad wenige Kubikzentimeter Wasser und als Probeobjekt ganz kleine Bäuschchen von Kammwolle benutzt, welche man mittels eines hakenförmig gebogenen Platindrahtes in das Bad bringt und aus demselben entfernt.

Von Wichtigkeit erscheint es häufig, auch die nichtfärbenden Beimengungen kennen zu lernen, welche entweder bei der Fabrikation in die Farbstoffe gerieten oder später absichtlich, behufs Einstellung auf eine gewisse gleichmäfsige Konzentration denselben zugesetzt wurden. Von ersteren kommt eigentlich nur Kochsalz in Betracht, welches in geringer Menge in den allermeisten wasserlöslichen Farbstoffen enthalten ist und sich beim Veraschen einer kleinen Probe des Farbstoffes durch den Chlorgehalt der zurückbleibenden Asche leicht zu erkennen giebt.

Was nun die sogenannten Verdünnungsmittel anbelangt, so kommen als solche die nachfolgenden Substanzen in betracht:

1. *Zucker.* Derselbe wird seines hohen Preises wegen nur noch sehr selten zum Abmischen, besonders von Fuchsin verwendet und dann regelmäfsig mit alkoholischer Fuchsinlösung überfärbt. Man erkennt ihn leicht an seiner Krystallform, seinem Geschmack, sowie daran, dafs gefärbte Zuckerkrystalle beim Zerdrücken ein weifses Pulver geben.

2. *Dextrin* wird beim Auflösen des Farbstoffes in kochendem Wasser leicht und sicher am Geruch erkannt. Derselbe ist unangenehm, erinnert gleichzeitig an Wanzen und frisches Brot und kann mit keinem anderen Geruch verwechselt werden. Dextrin wird hauptsächlich zum Abmischen von Rosanilinfarbstoffen verwendet. Da nun diese auch in Alkohol leicht löslich sind, Dextrin aber sich in diesem Agens gar nicht löst, so ist es meist leicht, das Dextrin aus dem fraglichen Farbstoff durch Behandlung desselben mit starkem Alkohol quantitativ abzuscheiden und zur Wägung zu bringen.

3. *Kochsalz* wird ausnahmsweise zur Verdünnung sehr billiger, löslicher Farbstoffe verwendet, so namentlich für Bismarckbraun. Auch hier ist eine Abscheidung durch Extraktion des Farbstoffes mit Alkohol am einfachsten.

4. *Glaubersalz* ist das Verdünnungsmittel par excellence für alle Azofarbstoffe. Der Nachweis desselben gelingt leicht, wenn man eine Probe des betreffenden Farbstoffes in Wasser löst, mit viel chemisch-reiner Kochsalzlösung niederschlägt, filtriert und das Filtrat mittels Chlorbarium auf Schwefelsäure prüft. Die Menge des entstandenen Niederschlages läfst einen ungefähren Schlufs auf die Menge des vorhandenen Glaubersalzes zu. Der quantitative Nachweis ist, wenn man sich nicht mit den aus der vergleichenden Probefärbung indirekt gewonnenen Zahlen begnügen will, etwas langwierig. Der einzige zum Ziele führende Weg besteht meist darin, dafs man eine gewogene Probe des Farbstoffes in Wasser löst, mit reiner Kochsalzlösung fällt, filtriert, mit reiner Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion auswäscht und in den vereinigten Filtraten die Schwefelsäure mittels Chlorbarium fällt und als Bariumsulfat wägt.

5. *Magnesiumsulfat* wird ausnahmsweise statt Glaubersalz benutzt und in ähnlicher Weise wie dieses nachgewiesen.

Von gewisser Wichtigkeit ist es mitunter für den Färber und namentlich für den Drucker, bei basischen Farbstoffen, d. h. bei solchen, welche aus den Salzen organischer Farbbasen bestehen, zu erfahren, welche Säure mit der Farbbase verbunden ist. In den meisten Fällen sind ja die betreffenden Farbstoffe die Chlorhydrate jener Basen. Doch sind Ausnahmen von dieser Regel durchaus nicht selten. Zur Prüfung auf diese Säuren verfährt man in den allermeisten Fällen so, dafs man die Lösung des Farbstoffes mit Ammoniak fällt, von der gefällten Farbbase abfiltriert und das Filtrat auf die Säure prüft. In einzelnen Fällen, so namentlich beim Saffranin, ist diese Methode nicht anwendbar; hier bleibt nichts anderes übrig, als die Prüfung mit der Lösung des Farbstoffes selbst vorzunehmen. Chlorzinkdoppelsalze werden daran erkannt, dafs sie stets Asche zurücklassen, wenn man sie verbrennt, und dafs diese Asche zinkhaltig ist.

In ähnlicher Weise wie bei den basischen Farbstoffen die Säuren, sucht man bei den Säuren die zur Salzbildung verwendeten Basen. Man löst in Wasser, fällt die freie Farbsäure mit reiner rauchender Salzsäure (was fast immer zum Ziele führt) und sucht die Base im Filtrat. Ammoniak kann einfacher und rascher durch Übergiefsen des trockenen Pulvers mit Natronlauge erkannt werden. Nur sehr selten ist es nötig, den Farbstoff zu veraschen und in der Asche die Base zu suchen. Für die eigentliche Prüfung der Farbstoffe selbst lassen dieselben sich am besten in Gruppen einteilen, je nach der Färbung, welche dieselben der Wollfaser erteilen. Schon bei der Vorprüfung hat eine Ausfärbung einer Probe stattgefunden. Wo nicht, so mufs dieselbe jetzt erfolgen. Je nach der Nuance, welche dabei der Faser erteilt wird, läfst sich das Produkt einer der nachfolgenden Gruppen einreihen.

Gerätschaften und Reagenzien zur Farbstoffuntersuchung. Die zu derartigen Prüfungen erforderlichen Geräthe sind sehr einfacher Natur. Es ist bereits erwähnt, in welcher Weise qualitative Färbeproben sich mit Hilfe eines grofsen Reagensglases anstellen lassen. Für die chemische Untersuchung kommen hinzu:

1. eine Anzahl kleiner Schälchen aus tadellos weifsem Porzellan. Am geeignetsen sind die sogenannten Glühschälchen der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin. In Ermangelung solcher leisten kleine Uhrgläser, welche man auf eine weifse Unterlage stellt, die besten Dienste;
2. eine gröfsere Anzahl guter Reagensgläser;
3. einige Trichter und Filter;
4. ein Gas- oder Spritbrenner zum Erhitzen der Reagensgläser;
5. ein gutes Taschenspektroskop, welches bei passender Einstellung die FRAUNHOFER'schen Linien deutlich erkennen läfst;
6. eine Lupe zur genaueren Betrachtung der Niederschläge.

Von Reagenzien sind erforderlich:

Destilliertes Wasser, Alkohol, chemisch reine, wasserhelle Schwefelsäure, Ammoniak, Zinkstaub sowie die gebräuchlicheren Reagenzien der qualitativen anorganischen Analyse.

A. Rote Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser ebenfalls, oder doch sehr schwer löslich; dagegen löst er sich leicht in Alkohol.

1. Die alkoholische Lösung ist lachsrot, ohne jede Fluoreszenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett: Carminaphte.[1]

2. Die alkoholische Lösung ist blaurot und zeigt eine intensive orangerote Fluoreszenz. Spektroskopisch betrachtet zeigt dieselbe ein breites Absorptionsband, welches den gelben und

[1] Dieser wenig verbreitete Farbstoff wird von der Firma L. DURAND & HUGUENIN fabriziert und findet eine beschränkte Anwendung im Kattundruck.

grünen Teil des Spektrums völlig auslöscht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgrau. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich rot und läfst später einen rotvioletten Niederschlag fallen: Magdalarot (Naphtalinrosa).

3. In kaltem Wasser unlöslich, in heifsem ziemlich leicht löslich. Das Verhalten der alkoholischen Lösung ist genau wie bei Magdalarot, nur das Absorptionsband liegt etwas weiter nach rechts, so dafs ein Teil des Gelb erhalten bleibt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos, beim Verdünnen bringt jeder Tropfen Wasser eine intensive Rotfärbung hervor, die beim Umrühren verschwindet.[1] Bei genügender Verdünnung wird die ganze Flüssigkeit tief fuchsinrot. Die Reaktion ist von der des Magdalarots völlig verschieden: Chinolinrot.

4. Die alkoholische Lösung fluoresziert ebenfalls, aber die Fluoreszenz ist mehr grünlich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist citronengelb bis orange und zeigt beim Verdünnen keinen auffallenden Farbenwechsel: Spritlösliche Eosine (durch Ausfärben nach Nuancen zu unterscheiden).

5. Die alkoholische Lösung ist düsterblaurot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, beim Verdünnen blaurot werdend: Rhodindine (Induline der Naphtalinreihe).

II. Der Farbstoff ist schon in kaltem Wasser mehr oder weniger löslich, reichlich in kochendem.

a. Die Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge gefällt.

Basische Farbstoffe. 1. Die wässerige Lösung ist blaurot, wird auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure gelbbraun. Natriumacetat stellt die rote Farbe wieder her. In einer verdünnten, mit Ammoniak versetzten Lösung, welche nur blafsrot ist, färbt Wolle sich beim Kochen intensiv rot. Zinkstaub entfärbt die wässerige Lösung dauernd. Das feste Produkt besteht entweder aus deutlichen grünen Krystallen oder doch aus einem metallisch grünen Pulver, welches sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst: Fuchsin (Rubin, Magenta, Anilinrot).

2. Lösung blaurot. Ammoniak fällt orangefarbene Flocken, welche von Äther mit gelber Fluoreszenz rot aufgenommen werden. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Verdünnen durch blau und violett in rot übergehend: Toluylenrot (im Handel als Neutralrot, meist sehr unrein, daher die obigen Reaktionen in trüberen Farben gebend).

b. Die Lösung wird durch Natronlauge nicht gefällt.

Saure Farbstoffe oder basische Farbstoffe der Saffraninklasse 1. Beim Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung tritt Farbenwechsel ein, die Flüssigkeit wird intensiv blau. Lösung in Schwefelsäure bräunlichgelb, beim Verdünnen etwas röter werdend: Galleïn.

2. Die wässerige Lösung zeigt auf Zusatz von Alkohol eine deutlich graugelbe Fluoreszenz. Säurezusatz bewirkt keine Fällung. Zinkstaub entfärbt, aber bei Luftzutritt tritt die ursprüngliche Färbung sofort wieder ein. Lösung in Schwefelsäure grün, beim Verdünnen durch blau in rot übergehend: Saffranin und Saffranisol (durch die Nuance beim Färben zu unterscheiden).

3. Die wässerige Lösung ist rein rot und zeigt eine grüngelbe Fluoreszenz, welche um so deutlicher hervortritt, je stärker man mit Wasser verdünnt. Säurezusatz fällt orangegelbe Flocken, welche sich in Äther lösen. Die ätherische Lösung ist rein gelb, ohne Fluoreszenz. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure rein gelb: Eosin.

4. Die wässerige Lösung ist mehr bläulichrot und zeigt keine Fluoreszenz. Säuren fällen strohgelb, Äther löst mit derselben Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst goldgelb. Zinkstaub, in die mit Ammoniak versetzte Lösung eingetragen, entfärbt. Die entfärbte Lösung auf Fliefspapier getröpfelt, wird sofort durch Luftzutritt intensiv blaurot (Unterschied von Eosin.): Eosinscharlach (Bromnitrofluoresceïn).

5. Lösung blaurot ohne Fluoreszenz. Säuren bewirken orangegelbe ätherlösliche Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe. Zinkstaub und Ammoniak entfärben, aber die Farbe kehrt bei Luftzutritt nicht oder nur sehr schwach wieder: Phloxin. Rose bengale (durch die Nuance zu unterscheiden).

6. Die konzentrierte heifse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Säurezusatz bewirkt eine braune flockige Fällung. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung zunächst rein gelb, später farblos. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grasgrüner Farbe. Beim Verdünnen tritt zuerst Blaufärbung, später schmutzigbraune Fällung ein: Biebricher Scharlach (Doppelscharlach).

7. In der wässerigen Lösung entsteht durch Chlorbarium eine flockige rote Fällung, welche beim Sieden plötzlich krystallinisch und tief violettschwarz wird. Die Lösung ist indigoblau, beim Verdünnen durch violett in rot übergehend: Croceïnscharlach 3 B.

---

[1] Die Fähigkeit, mit konzentrierter Schwefelsäure ungefärbte Lösungen zu geben, welche sich erst auf Wasserzusatz färben, ist eine charakteristische Reaktion mehrerer Chinolinfarbstoffe; sie kommt bei Farbstoffen aus anderen Klassen nicht vor.

8. Die wässerige Lösung wird durch die geringste Menge Säure rein blau gefärbt. Baumwolle in der wässerigen Lösung mit oder ohne geringen Seifenzusatz gekocht, färbt sich waschecht rot. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure schieferblau, beim Verdünnen keine Änderung: Congorot.

9. Die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten durch Abscheidung bronzeglänzender Krystalle. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure violett, beim Verdünnen braune Fällung: Xylidinponceau (aus α-Naphtolsulfosäure nach D. P. 26012).

10. Die konzentrierte wässerige Lösung, mit Magnesiumsulfat versetzt, läßt beim Erkalten lange seidenglänzende Nadeln des Magnesiumsalzes fallen. Lösung in Schwefelsäure violett. Färbung auf Wolle schön scharlachrot: Croceïnscharlach 7 B extra (Einwirkungsprodukt von Diazonaphtionsäure auf die Croceïn-β-Naphtolsulfosäure).

11. Die wässerige Lösung läßt auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbarium amorphe, flockige Niederschläge fallen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein rosen- oder karminrot, beim Verdünnen braunrote Fällung. Farbstoffe aus β-Naphtoldisulfosäuren, durch die Nuance bei der Färbung zu unterscheiden: Ponceau R, 2 R, 3 R. Anisolrot. Coccin (D. R. P. 3229).

12. Färbung auf Wolle fuchsinrot. In der wässerigen Lösung entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium eine rote flockig-krystallinische Fällung. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bläulichviolett, beim Verdünnen rot: Säureazorubin (D. R.-P. 26012).

13. Färbung der Lösung tiefbräunlichrot, Färbung auf Wolle desgleichen. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen gelblichbraune Fällung. Die konzentrierte, kochende wässerige Lösung läßt auf Zusatz eines Tropfens gesättigter Sodalösung das Natriumsalz des Farbstoffes in Form schimmernder brauner Schuppen fallen: Echtrot (Rocelline).

14. Färbung der wässerigen Lösung bordeauxrot. Chlorcalcium und Chlorbarium bewirken flockige amorphe Niederschläge. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure indigoblau: Bordeaux B (D. R. P. 3229).

15. Wässerige Lösung schön blaurot; wird durch Natronlauge vollkommen entfärbt, Essigsäure stellt die ursprüngliche Färbung wieder her: Säurefuchsin.

B. Gelbe und orangerote Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem ebenfalls, oder doch schwerlöslich. Dagegen löst er sich in Alkohol.

1. Die Farbe der Lösung ist citronengelb. Alkalien sowohl wie Säuren lassen dieselbe unverändert und machen sie höchstens etwas tiefer: Chinophtalon.

2. Die Farbe der Lösung ist goldgelb. Säuren lassen unverändert. Alkalien sowie Borsäure verändern dieselbe in tiefes Braunrot: Curcumafarbstoff.

3. Die Farbe der Lösung ist goldgelb, Zusatz von Salzsäure bewirkt Rotfärbung. In der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit bewirkt Amylnitrit weder Farbenänderung, noch Stickstoffentwicklung beim Kochen: Dimethylamidoazobenzol.[1]

4. Verhalten, wie bei 3; nur bewirkt Amylnitrit eine Verfärbung und schwache Stickstoffentwicklung: Amidoazobenzol.

II. Der Farbstoff löst sich in Wasser, namentlich kochendem, reichlich auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne intensive Färbung.

a. Natronlauge bewirkt keine Fällung.

Saure Farbstoffe. 1. Lösung grüngelb, sehr bitter schmeckend. Alkalien färben dunkelgelb. Säuren lassen unverändert: Pikrinsäure.

2. Lösung goldgelb. Säuren bewirken einen weißlichen Niederschlag: Martiusgelb.

3. Lösung goldgelb, durch Säuren nicht fällbar. Chlorkalium bewirkt eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation: Säurenaphtolgelb.

4. Die Lösung ist braungelb und besitzt prachtvoll grüne Fluoreszenz, welche auf Säurezusatz verschwindet, unter gleichzeitiger Fällung: Fluoresceïn (Uranin), Benzylfluoresceïn (Chrysolin).

Eine Unterscheidung dieser beiden Farbstoffe gelingt nur durch genauere Untersuchung der abgeschiedenen Farbsäuren.

5. Die Lösung ist goldgelb, nicht durch Säuren fällbar. Sie wird weder durch Zinkstaub und Ammoniak, noch durch Zinnsalz und Salzsäure entfärbt: Chinolingelb (Chinophtalonsulfosäure).

6. Natronlauge bewirkt eine Fällung.

---

[1] Dieser Farbstoff ist zum Färben von künstlichem, aus Ozokerit dargestelltem Wachs benutzt worden. Ob diese Anwendung immer noch stattfindet, ist dem Vf. nicht bekannt.

Basische Farbstoffe. 1. Fällung durch Alkalien gelb, flockig, wird von Äther mit rein gelber Farbe und prächtig grüner Fluoreszenz aufgenommen: Phosphin.[1]

2. Fällung durch Alkalien milchweiſs, wird von Äther farblos mit grünlichblauer Fluoreszenz aufgenommen: Flavanilin.

3. Fällung durch Alkalien milchweiſs, wird von Äther farblos ohne jede Fluoreszenz aufgenommen. Die gelbe Lösung des Farbstoffes verliert beim Kochen mit Salzsäure mehr und mehr an Intensität und wird schlieſslich farblos: Auramin.

III. Der Farbstoff ist wasserlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv gefärbt: Azofarbstoffe.

a. Natronlauge bewirkt Fällung.

1. Die Färbung auf Wolle ist gelb. Die wässerige Lösung des Farbstoffes gesteht beim Erkalten zu einer blutroten Gallerte. Lösung in Schwefelsäure braungelb: Chrysoidin.

2. Die Färbung auf Wolle ist orangebraun. Die Lösung gelatiniert nicht beim Erkalten. Lösung in Schwefelsäure braun: Vesuvin (Bismarckbraun, Phenylenbraun).

b. Natronlauge bewirkt keine Fällung.

1. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen lachsrot. Lösung in Wasser gelb: Echtgelb.

2. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen karminrot. Lösung in Wasser gelb, krystallisiert beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen. Verdünnte Säuren erzeugen einen schimmernden rotvioletten Niederschlag: Methylorange, Äthylorange.

3. Lösung in Schwefelsäure violett, beim Verdünnen rotviolett unter gleichzeitiger Bildung eines stahlgrauen Niederschlags.

Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorcalcium und Chlorbarium fällen ganz unlösliche Niederschläge: Tropäolin OO, Diphenylamingelb.

4. Lösung in Schwefelsäure blaugrün, beim Verdünnen violett mit stahlblauer Fällung. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorbarium fällt ein gelbes Salz, welches aus viel Wasser in flimmernden Blättchen krystallisiert: Jaune N. (Poirrier).

5. Lösung in Schwefelsäure gelbgrün, beim Verdünnen violett mit grauem Niederschlag. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorcalcium fällt Orange, der Niederschlag wird beim Kochen rot und krystallinisch: Luteolin.

6. Lösung in Schwefelsäure karminrot. Beim Verdünnen gelb. Lösung in Wasser gelb, oft trübe, wird beim Versetzen mit alkoholischer Natronlauge tiefrot bis violett: Citronin (Jaune indien, Curcumin).

7. Lösung in Schwefelsäure tieforange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung orange, bei Zusatz von Chlorcalcium prächtige Krystallisation des Calciumsalzes in Blättern: Orange G (D. R.-P. Nr. 3229).

8. Lösung in Schwefelsäure braunorange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung gelb, Zusatz von wenig Salzsäure bewirkt Krystallisation in gelben Blättchen, Zusatz von viel Salsäure Ausscheidung der freien Säure in grauen Nadeln: Tropäolin O (Chrysoin).

9. Lösung in Schwefelsäure karminrot, beim Verdünnen orange. Wässerige Lösung rotorange; Chlorcalcium fällt das schön rote Calciumsalz, welches aus viel siedendem Wasser in Nadeln krystallisiert: Orange II (β-Naphtolorange, Mandarin).

10. Lösung ln Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Lösung in Wasser rotorange, bei Zusatz von Natronlauge karminrot: Tropäolin OOO (Orange I).

Grüne Farbstoffe.

1. In Wasser nur wenig löslich mit olivenbrauner Farbe. Auf Alkalizusatz erfolgt reichliche Lösung mit grasgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig brauner Farbe: Cöruleïn.

2. In Wasser leicht löslich mit schön grüner Farbe. Alkalien bewirken rosa oder graue Fällung, starke Säuren färben gelb: Viktoriagrün, Brillantgrün. (Durch die beim Färben erzielte Nuance zu unterscheiden.)

3. In Wasser leicht löslich mit schön blaugrüner Farbe. Säuren färben gelb, Alkalien entfärben ohne jede Spur einer Fällung. Eine gefärbte Probe wird beim Erhitzen über 100° violett: Jod und Methylgrün.

4. In Wasser leicht mit verhältnismäſsig schwacher grüner Färbung löslich. Säuren erhöhen zunächst die Intensität, bei gröſserem Zusatz Gelbfärbung. Alkalien entfärben vollständig. Seide und geschwefelte Wolle färben sich nur im angesäuerten Bade (Methylgrün schon im neutralen), gefärbte Proben ertragen ohne Schaden ein kurzes Erhitzen auf 150°: Sulfosäuren der Bittermandelölgrüne (Lichtgrün S. Säuregrün, Helvetiagrün).

---

[1] Diese äuſserst empfindliche Ätherprobe gestattet, das Phosphin auch in Gemischen wie z. B. Grenadine, Marron u. dgl. leicht und sicher nachzuweisen.

Blaue Farbstoffe.

1. In Wasser ganz unlöslich, löst sich in Alkohol mit blauer Farbe von wechselnder Nuance. Salzsäure läfst unverändert, fällt aber mitunter mikroskopische, flimmernde, grüne Kryställchen. Natronlauge bewirkt braunrote Färbung. Konz. H_2SO_4 löst hellrotbraun: Rosanilin und Diphenylaminblau (durch die Nuancen der Seidenausfärbung, namentlich bei künstlicher Beleuchtung zu unterscheiden).

2. In Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure rot gefärbt, Alkalien lassen unverändert: Indophenol.

3. In Wasser leicht löslich. Salzsäure fällt grünlich. Natronlauge bewirkt violettrote Fällung. Zinkstaub reduziert, die Farbe kehrt bei Luftzutritt wieder zurück. Zinkhaltig: Methylenblau.

4. In Wasser ziemlich leicht löslich. Säuren färben gelbbraun, Alkalien fällen rotbraunen Niederschlag: Viktoriablau.

5. In Wasser leicht löslich. Alkalien entfärben ziemlich vollständig. Wolle entzieht der alkalischen Lösung den Farbstoff und wird, nach dem Waschen mit Wasser, durch verdünnte Säuren tiefblau gefärbt: Alkaliblau R—6 B (durch die Nuance zu unterscheiden).

6. In Wasser leicht löslich. Wolle färbt sich erst in der angesäuerten Lösung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Zinkstaub entfärbt dauernd: Wasserblau R—6 B.

7. In Wasser leicht löslich, färbt nur aus angesäuertem Bade. Zinkstaub und Ammoniak bilden eine Küpe, d. h. die Farbe kehrt bei Luftzutritt wieder. Verdünnte Salpetersäure bewirkt beim Kochen dauernde Entfärbung: Indigokarmin.

8. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Alkalien färben die alkoholische Lösung braunrot bis violett. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe: Indulin R—6 B (um so löslicher, je roter die Nuance).

9. In Wasser löslich. Säuren bewirken blaue Fällung, Alkalien Rot- bis Violettfärbung. Zinkstaub und Ammoniak geben eine Küpe. Verdünnte Salpetersäure, selbst in der Wärme, entfärbt nicht: Wasserlösliche Induline (durch die Nuance zu unterscheiden).

10. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste. Natronlauge bewirkt bei Zutritt der Luft sofortige Blaufärbung: Leukindophenol.

11. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste, welche sich auf Zusatz von Natronlauge löst, ohne Blaubildung: Erst Zusatz von Traubenzucker und Kochen veranlafst die Abscheidung von Indigoblau in Krystallen: Orthonitrophenylpropionsäure.

Violette Farbstoffe.

1. In Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol. Schwefelsäure löst zimmtbraun: Regina Purple (Diphenylrosanilin).

2. In Wasser leicht löslich. Alkali fällt, Salzsäure färbt zunächst grün, dann gelb: Methylviolett R—6 B, Hofmann's Violett (durch die Nuance zu unterscheiden).

3. In Wasser nicht sehr leicht löslich; Alkalien bewirken violette Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grauer Farbe. Beim Verdünnen wird die Lösung successive graugrün, himmelblau, blauviolett, rotviolett: Mauveïn (Perkin's Violett, Rosolane).

4. In Wasser löslich. Säuren fällen rein blau, Alkalien rotviolett. Mit Zinkstaub in saurer, sowohl wie ammoniakalischer Lösung ausgezeichnete Küpenbildung. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure smaragdgrün, beim Verdünnen himmelblau: Lauth's Violett. (Thionin).

5. In Wasser erst beim Sieden löslich. Salzsäure färbt rein karminrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer, beim Verdünnen roter Farbe: Gallocyanin.

6. Löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe: Auf Zusatz von Alkohol karminrote Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe, beim Verdünnen wird die Flüssigkeit blau oder violett: Amethyst, Fuchsia, Giroflé (violette Saffraninfarbstoffe, am Stickstoff äthylierte und methylierte Homologe des Phenosaffranins).

Die vorliegende Zusammenstellung umfafst wohl die meisten Farbstoffe, welche jetzt im Handel sind oder bis vor kurzem im Handel waren. Es dürfte leicht sein, solche, welche dem Vf. entgangen sind, oder in nächster Zeit erst in den Handel gelangen, nach ihren charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen einzufügen. (Chem. Ind. **9.** 17. Okt. 1885. Berlin.)

Über Desinfektion mittels des Salzwasserofens, von A. DOBROSLAWIN. Bereits vor einem Jahre veröffentlichte der Vf. eine vorläufige Mitteilung über einen von ihm konstruierten transportablen Desinfektionsofen [1], der durch überhitzte Luft wirkt. Die hohen Temperaturen erhält Vf. einfach dadurch, daſs statt einfachen Wassers Kochsalzlösungen gebraucht werden, die erst bei 100° C. verdampfen. Um höhere Temperaturen zu erzeugen, kann man verschiedene Salze nehmen. Auf 100 Tle. Wasser gaben:

41,2 Tle.	Kochsalz	den Siedepunkt bei	108,4° C.
61,5 „	Ammoniumnitrat	„	121,0° C.
205,0 „	Kaliumcarbonat	„	135,0° C.
325,0 „	Chlorcalcium	„	179,5° C.
88,9 „	„	„	114,2° C.

Der Ofen braucht 40—50 l Lösung und gerät bei Kochsalzlösung nach zwei bis drei Stunden ins Kochen. Nach vierstündiger Arbeit muſs wieder nachgefüllt werden. Über seine Versuche teilt Vf. folgende Tabelle mit:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Stunden				
Das Thermometer zeigt nach	3½	2½	3½	2	4
frei im Desinfektionsraume	106	105	105	107	106
20 fach in eine Binde gewickelt . . .	101	—	—	104,2	—
zwischen zwei Kissen eingewickelt . . .	101	—	90	100,2	—
in einen Fuſsteppich „ . . .	—	103,5	—	—	102
in einen Sack mit Wäsche gesteckt . . .	104	—	90	—	—
in einen Sack mit Kleider „ . . .	—	105	—	—	—
in ein Paar Tuchhosen gewickelt . . .	—	—	100,5	100,5	—

Die Temperatur unter 100° im Versuch III. beruht auf unrichtiger Behandlung des Ofens. Um die Wirkung auf Mikroorganismen zu prüfen, wurden Seidenfäden, die mit Sporen des Bacillus subtilis durchtränkt waren, in den Ofen gebracht, und es waren diese nach drei bis vier Stunden Aufenthalt bei 102—104° C. völlig getötet. Der Preis des Ofens ist 250 R. (500 M.); derselbe ist durch die Petersburger Metallfabrik zu beziehen. (D. med. Ztg. 1886. 42.)

[1] Gegenwärtig ist unter Mithilfe des Technikers KREHL der Ofen verbessert und vereinfacht.

Inhalt: Cleve, P. T., Samarium 293. — Dobroslawin, A., Desinfektion mit dem Salzwasserofen 304. — Gibbs, W., Zusammengesetzte anorganische Säuren 291. — Isambert, F., Einw. von Salzsäuregas auf das Eisen 296. — Jordan, A. E., und Th. Turner, Silicium im Guſseisen 296. — Kohlensäuregehalt der Londoner Luft 290. — Lechartier, G., Feuergefahr durch Salpetersäure 291. — Lecoq de Boisbaudran, Fraktionieren der seltenen Erden 293; Äquivalent der Terbinerde 298. — Recoura, A., Isomere Zustände des Chromsesquichlorides 293. 294. — Regenerieren der Mutterhefe 297. — Regenwasser von London 293. — Witt, O. N., Quantitative Analyse der Farbstoffe 297. — Wollny, E., Kohlensäuregehalt der atmosphär. Luft 289. — Zechlin, P., Mineralwasserfabrikation 289.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

R. Arendt, Antwort auf den Offenen Brief des Herrn Dr. Carl Bänitz in Königsberg i. Pr., Sackheimer Hintergasse 27. Nebst eingeflochtenen kritischen Bemerkungen als Beitrag zur Geschichte der Schulbücherfabrikation. Preis 0,50 Mk. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 17. Chemisches Central-Blatt. 28. April 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

UNIVERSITY CALIFORNIA

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

T. Purdie, *Über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 855—79; C.-Bl. 1885. 870.)

De Forcrand, *Über eine Verbindung des Methylalkohols mit Kupfersulfat.* Läfst man in der Kälte wasserfreies Kupfersulfat auf reinen entwässerten Methylalkohol einwirken, so tritt nach wenig Augenblicken sowohl in der Masse des Kupfersulfates, als auch in der Flüssigkeit eine grüne Färbung auf. Klepl (**82**. 619) hat bereits die Grünfärbung der Flüssigkeit beobachtet, aber die Verbindung, welcher diese Farbe angehört, nicht isoliert.

Nach dem Vf. rührt sie von einer Verbindung der beiden Körper her, welche in überschüssigem Methylalkohol ein wenig löslich ist. Wendet man sehr feinpulveriges wasserfreies Kupfersulfat an und schüttelt dasselbe mit dem Methylalkohol heftig, so beobachtet man, dafs das Pulver sich vollständig in kleine, grünlichblau gefärbte Krystalle umwandelt, welche unter dem Mikroskop farblos und durchsichtig erscheinen. Dieselben haben, wie die Analyse ergab, die Zusammensetzung $CuO.SO_3 + C_2H_4O_2$. Von dieser Verbindung sind bereits zahlreiche Analoga des Äthyl- und Methylalkohols mit verschiedenen Metallchloriden bekannt. Die grünlichblaue Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdampfen eine kleine Menge Krystalle von derselben Zusammensetzung. Die Lösungswärme der Krystalle beträgt +5,34 cal für 1 Äq. (111,7 g) zwischen +8° und +10°. (1 Tl. auf 70 Tle. Wasser). Man kennt bereits die Lösungswärmen des wasserfreien Kupfersulfates (+8,1 cal), und des Methylalkohols (+2,0 cal), und der Vf. hat sich durch Mischen der beiden Lösungen überzeugt, dafs sich dabei eine kaum wahrnehmbare Wärmemenge (+0,12 cal) entwickelt; hieraus folgt:

$$CuO.SO_3 \text{ fest} + C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + (CuO.SO_3 = C_2H_4O_2) \text{ fest} \quad . \; . \; . \quad +4{,}88 \text{ cal},$$

eine positive Zahl von derselben Ordnung und Gröfse, wie diejenigen, welche der Hydratation der Metallsalze entsprechen; sie ist hinreichend grofs, um die Bildung dieser Verbindung in der Kälte zu erklären, welche stets eintritt, sobald die beiden Körper bei Abwesenheit von Wasser zusammentreffen.

Ähnliche Verbindungen mit den höheren Homologen des Methylalkohols existieren nicht. (C. r. **102**. 551—53. [8.*] März.)

L. Gordon Paul, *Über die Identität gewisser gemischter Oxaläther.* Der Vf. vergleicht das Methyläthyloxyd, welches erhalten wird: 1. durch Einwirkung der theoretischen Menge von $CH_3.OH$ auf das Chlorid $COCl.COOC_2H_5$, und 2. durch Einwirkung der theoretischen Menge von $C_2H_5.OH$ auf das Chlorid $COCl.COOCH_3$, und findet, dafs beide Reaktionen dasselbe Produkt geben. Wird von dem Alkohol ein Überschufs angewendet, so entsteht in dem einen Falle Methyloxalat und in dem anderen Falle Äthyloxalat an Stelle des gemischten Salzes; allein während die Verdrängung des Äthyls durch Methyl vollständig ist, ist die des Methyls durch Äthyl nur allmählich und unvollständig. Das

Methyloxalat kann in Äthyloxalat durch Erhitzen mit Methylalkohol umgewandelt werden und umgekehrt. Methyläthyloxalat wird durch wiederholte Destillation in ein Gemenge von Methyl- und Äthyloxalat zersetzt. (Chem. N. **53.** 129—30. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

G. André, *Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf Chloroform.* Diese Reaktion ist hauptsächlich von HEINTZ (LIEB. Ann. **98.** 263) studiert worden. Der Vf. giebt in der vorliegenden Mitteilung einige Einzelheiten über den Gebrauch des wässerigen Ammoniaks und über die relativen Mengen der Produkte, welche dabei entstehen. (C. r. **102.** 553—55. [8.*] März.)

E. A. Letts und **Norman Collie**, *Neue Methode zur Darstellung des Zinntetrāthyls.* Als die Vff. nach der Methode von GLADSTONE und TRIBE Zinkäthyl darstellten, erhielten sie als Nebenprodukt eine Flüssigkeit, welche sie als Zinntetrāthyl erkannten. Es wurden deshalb Versuche mit Zink-Zinnlegierungen ausgeführt, welche von 1—50 p. c. Zinn enthielten; die Ausbeute an Zinntetrāthyl schwankte zwischen 27 und 56 p. c. des in der Legierung enthaltenen Zinns; in den meisten Fällen betrug sie etwa 50 p. c., unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung. Sie war meist proportional mit der Masse des in der Legierung enthaltenen Zinns, so lange diese etwa $^1/_8$ betrug; bei höherem Gehalte wurde die Legierung mehr und mehr inaktiv, und die Zeit zur Vollendung der Reaktion wuchs außerordentlich. Als man gepulvertes Zinn mit dem Zinkkupferpaare und Äthyljodid zusammenbrachte, entstand Zinntetrāthyl beim Erhitzen. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, wenn man Zinkäthyljodid mit gepulvertem Zinn erhitzte, doch mußte man die Temperatur in diesem Falle bis 160° steigern. Legierungen von Zink mit 20 p. c. Antimon, Aluminium, Wismut und Blei gaben beim Erhitzen mit Äthyljodid nur Zinkäthyl. (Chem. N. **53.** 129. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

Camille Vincent und **Chappuis**, *Über die Einwirkung von Alkylchloriden auf Ammoniak und auf die Methylamine in der Kälte.* Durch die Untersuchungen von A. W. HOFMANN, CAREY LEA, DUVILLIER und BUISINE kennen wir die Einwirkung der Bromide, Jodide und Nitrate des Methyls und Äthyls auf Ammoniak in alkoholischer Lösung und auf Methyl- und Äthylamine bei mehr oder weniger hoher Temperatur. Die Vff. haben die Einwirkung von Alkylchloriden auf Ammoniak und auf Methylamine studiert, indem sie genau gemessene Gasvolume anwendeten und diese dann durch Druck im CAILLETET'schen Apparate kondensierten.

1. *Methylchlorid und Ammoniak.* Gleiche Volume beider Gase wurden in eine cylindrische Glasröhre von 600 ccm Inhalt eingeschlossen, dann verflüssigt und 24 Stunden lang unter einem Drucke von 25 Atmosphären belassen. Nach dieser Zeit war der Gasinhalt vollständig verschwunden. Die feste Substanz, welche sich gebildet hatte, wurde aus der Röhre genommen, kurze Zeit einem Vakuum ausgesetzt und dann mit siedendem absolutem Alkohol behandelt, welcher einen beträchtlichen Rückstand von Chlorammonium hinterließs. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft und gab eine zerfließsliche Masse, welche mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol und Platinchlorid behandelt wurde. Beim Abkühlen erhielt man rote Oktaeder von Trimethylaminplatinchlorid. Die Mutterlaugen dieser Krystalle gaben nach dem Eindampfen gelbe Krystalle von Monomethylaminplatinchlorid. Eine neue Menge des in Alkohol löslichen Produktes wurde durch Natron zersetzt und das erhaltene Gas in Alkohol kondensiert. Durch Zusatz von Äthyloxalat zu dieser alkalischen Lösung erhielt man Krystalle von Dimethyloxamid, welche für das Monomethylamin charakteristisch sind.

Durch Einwirkung von flüssigem Methylchlorid und Ammoniak in der Kälte entstehen also die Chlorhydrate des Ammoniaks, des Mono- und des Trimethylamins, und zwar ersteres in überwiegender Menge. Dies läßst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4NH_3 + 4CH_3Cl = 2NH_4Cl + NH_2.CH_3.HCl + N(CH_3)_3.HCl.$$

Wenn man bei diesem Versuche Methylalkohol oder gewöhnlichen Alkohol einwirken läßst, d. h. wenn man in einem geschlossenen Gefäßse eine gesättigte Lösung von Ammoniak in einem der beiden Alkohole und Methylchlorid zur Wechselwirkung bringt, so sind die Reaktionsprodukte andere: nach 24 Stunden scheidet sich aus dem Gemische als Hauptprodukt eine reichliche Krystallisation von Salmiak in großsen Krystallen aus, und in der Flüssigkeit bleibt dann das Chlorid des Tetramethylammoniums, aber nicht das des Trimethylamins gelöst.

2. *Methylchlorid und Monomethylamin.* Gleiche Volume dieser Gase wurden ebenso behandelt. Nach Beendigung der Reaktion fand sich im Rohre ein weißses, zerfließsliches, in absolutem Alkohol vollständig lösliches Produkt, welches kein Ammoniaksalz enthielt. In Wasser gelöst und mit Platinchlorid behandelt, gab es zweierlei Krystalle, welche

leicht mechanisch getrennt und durch Krystallisation gereinigt werden konnten. Die einen von goldgelber Farbe waren Monomethylaminplatinchlorid, die anderen von roter Farbe Tetramethylammoniumplatinchlorid. Die Reaktion ist also folgende:

$$3NH_2.CH_3 + 3CH_3Cl = 2NH_2.CH_3.HCl + N(CH_3)_4Cl.$$

3. *Methylchlorid und Dimethylamin.* Gleiche Volume dieser Gase wurden auf 25 Atm. komprimiert. Nach einigen Augenblicken trübte sich die Flüssigkeit und schied prächtige Prismen ab. Der Salzrückstand, mit absolutem Alkohol behandelt, löst sich darin vollständig, woraus sich die Abwesenheit von Salmiak ergiebt. Mit Platinchlorid erhielt man zweierlei Krystalle: zuerst scheiden sich rote Krystalle von Tetramethylammoniumplatinchlorid ab, und aus der Mutterlauge andere Krystalle von Dimethylaminplatinchlorid. Die Reaktion ist folgende:

$$2NH(CH_3)_2 + 2CH_3Cl = NH(CH_3)_2.HCl + N(CH_3)_4.Cl.$$

4. *Methylchlorid und Trimethylamin.* Gleiche Volume davon verbinden sich beim Komprimieren rasch und geben ein in Alkohol vollkommen lösliches Produkt, welches mit Platinchlorid nur eine Art von Krystallen, nämlich Tetramethylammoniumplatinchlorid, lieferte. Die Reaktion des Methylchlorids und Trimethylamins findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt, was dadurch bewiesen wurde, daſs man die beiden flüssigen Produkte in eine Röhre einschloſs. Nach weniger als zehn Minuten trübte sich das Gemisch und erstarrte bald zu einer weiſsen Krystallmasse, während zugleich die Temperatur auf 60° stieg.

Die Vff. haben ihre Versuche auch auf Äthyl- und Propylchlorid ausgedehnt. Es wurden gleiche Volume von Ammoniak und Äthylchlorid auf 50 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur komprimiert, doch konnte keine Einwirkung beobachtet werden. Das Gemenge nahm nach der Entspannung auf Atmosphärendruck sein ursprüngliches Volum wieder ein. Es wurde von neuem verflüssigt und allmählich erwärmt. Bei 175° und einem Drucke von 70 Atm. war der kritische Punkt des Gemenges erreicht, ohne daſs sich irgend eine chemische Wirkung wahrnehmen lieſs, selbst nicht nach zweistündigem Erhitzen. Nach dem Abkühlen und der Entspannung brachte man in das Gemisch eine kleine Menge Alkohol und komprimierte in der Kälte von neuem auf 50 Atm., jedoch ohne Resultat. Der Versuch wurde wiederholt, indem man in einen Kolben eine alkoholische Lösung von Ammoniak und Äthylchlorid einschloſs; in diesem Falle beobachtete man erst nach drei Tagen den Beginn einer Reaktion, indem sich einige Krystalle abschieden, deren Menge selbst nach mehreren Monaten noch zunahm.

Versuche mit Äthylchlorid und Trimethylamin, welche in gleichen Volumen gemischt und auf 50 Atm. 48 Stunden lang komprimiert wurden, ergaben ebenfalls ein negatives Resultat.

Ebenso wurde konstatiert, daſs auch das normale Propylchlorid in der Kälte nur mit auſserordentlicher Langsamkeit auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak einwirkt.

Nach mehreren Wochen konnte noch keine Krystallabscheidung beobachtet werden, und als das Gemenge im Vakuum bei 40° eingedampft wurde, hinterlieſs es einen kaum wahrnehmbaren salzigen Rückstand. (C. r. **102**. 436—38. [22.*] Febr.)

E. Raiman, *Über das Fett der Kochenille.* Von den festen Fettsäuren ist nur Myristinsäure oder eine damit isomere Säure in der Kochenille vorhanden, und zwar als normaler Ester.

$C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ nach einer Analyse (der aus heiſsem Alkohol erhaltenen Krystallisation des Fettes) von Liebermann (Ber. Chem. Ges. **18**. 1982). Ferner zwei vielleicht alkoholartige Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{72}O$ und $C_{15}H_{28}O$, und zwei der Ölsäurereihe angehörige Verbindungen, welche bis jetzt nicht bekannt sind, und zwar $C_{14}H_{26}O_2$ und $C_{12}H_{22}O_2$.

Die mit Äther extrahierte Kochenille wurde mit warmem CS_2 im Extraktionsapparate behandelt. Schon beim Abkühlen der Lösung zeigte sich eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Nach dem Abdestillieren des CS_2 hinterblieb eine bröckliche rötliche Masse. Mit Petroleumäther digeriert, lieſs sich eine geringe Menge Fett und der gröſste Teil des Farbstoffes entfernen.

Es hinterblieb eine atlasglänzende Masse, welche in heiſsem Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich ist und daraus beim Abkühlen in feinen nadelförmigen, mikroskopisch kleinen Krystallen anschieſst. Da die physikalischen Eigenschaften mit dem von Liebermann in ähnlicher Weise erhaltenen Körper übereinstimmen, dieser Körper aber bereits Gegenstand der Untersuchung von dem genannten Forscher war, so hat Vf. von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen. Da nun diese als *Coccerin* bezeichnete Substanz in kaltem Äther nicht, in warmem sehr wenig und auch in Petro-

leumäther unlöslich ist, so erklärt sich daraus der geringe Rückstand, der beim Behandeln des mit warmem Äther extrahierten Fettes beim Lösen in Petroleumäther hinterblieb. (Monatsh. f. Chem. **6.** 891—98.)

A. Weddige, *Über polymeres Trichloracetonitril.* Entstehung des polymeren Trichloracetonitrils, $C_3N_3(CCl_3)_3$; Darstellung desselben aus polymerem Cyankohlensäureäther. Einwirkung von Alkalien darauf, wobei Cyanursäure entsteht:

$$C_3N_3(CCl_3)_3 + 3\,KOH = C_3N_3(OK)_3 + 3\,CHCl_3.$$

Einwirkung von Ammoniak, wobei das Monamid (Amidodiperchlormethylkyanidin), $C_3N_3(CCl_3)_2NH_2$, und das Diamid (Diamidoperchlormethylkyanidin), $C_3N_3(CCl_3)(NH_2)_2$, entstehen. Das Monamid krystallisiert in farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen. Schmelzpunkt 165—166°; in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, in Wasser nur wenig löslich; besitzt keine basischen Eigenschaften. Das Diamid krystallisiert aus Alkohol unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen entweder mit oder ohne Krystallalkohol. Im ersteren Falle bildet es lange, durchsichtige, diamantglänzende, doppelte Pyramiden, welche beim Stehen an der Luft sofort Alkohol verlieren, wobei sie undurchsichtig werden und leicht zu einem weifsen Pulver zerfallen. Ohne Alkohol krystallisiert es in kurzen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Schmelzpunkt 235—236°; leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Das Diamid ist eine schwache Base, giebt ein Chlorhydrat, ein Platindoppelchlorid, ein Nitrat, ein Sulfat. Mit Ammoniak zersetzt sich das schwefelsaure Diamid zum gröfsten Teil nach folgender Gleichung:

$$C_3N_3(NH_2)_2CCl_3 + NH_3 + H_2O = C_3N_3(NH_2)_2OH + NH_4Cl + HCCl_3.$$

Die hierbei entstehende Verbindung bildet kleine, weifse, perlmutterglänzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, giebt mit Salzsäure ein gut krystallisierendes Salz und mit Platinchlorid ein in langen, gelben Prismen krystallisierendes Doppelchlorid, $[C_3H_3(NH_2)_2OH.HCl]_2.PtCl_4$.

Zweifach amidierte Cyanursäure, $C_3N_3(NH_2)_2OH$. Wird das polymere Nitril mit wässerigem Ammoniak sechs bis acht Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt obige Verbindung, welche sich in Form schwach gefärbter kleiner Nadeln in dem Rohre abscheidet. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther etc., löslich in Säuren und Alkalien, zeigt samt ihren Verbindungen, z. B. dem Platinsalze, dieselben Eigenschaften wie die aus salzsaurem Diamid nach der obigen Gleichung erhaltene Substanz, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung besitzt. Von dem gleich zusammengesetzten Ammelin unterscheidet sie sich nur durch die krystallinische Struktur. Alkalisches Ammoniak wirkt bei 160—170° unter Bildung einer gleich zusammengesetzten Verbindung auf das polymere Nitril ein.

Methylamin wirkt ähnlich dem Ammoniak unter Abspaltung von ein, zwei und drei Molekülen Chloroform und unter Bildung analoger Verbindungen auf das Nitril ein.

Methylmonamid, $C_3N_3(NH.CH_3)(CCl_3)_2$, Dimethyldiamid, $C_3N_3(NH.CH_3)_2CCl_3$, zweifach methylamidierte Cyanursäure, $C_3N_3(NH.CH_3)_2OH$.

(Journ. prakt. Chem. **33.** 76—90. Leipzig.)

W. Pfitzinger, *Chinolinderivate aus Isatinsäure.* Vf. berichtet kurz über eine Reaktion, welche analog der Chinolinsynthese von P. Friedländer und C. F. Göhring (Ber. Chem. Ges. **15.** 2573; **16.** 1883) aus Orthoamidobenzaldehyd verläuft, die aber direkt zu Carbonsäuren der Chinolinreihe führt.

Aceton vermag sich in alkalischer Lösung mit Isatinsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer Säure zu kondensieren, deren Zusammensetzung die einer Methylchinolincarbonsäure ist. Dieselbe löst sich reichlich in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem. Sie reagiert in wässeriger Lösung auf Lackmuspapier stark sauer, wird aber andererseits von verdünnten Mineralsäuren namentlich beim Erwärmen leicht aufgenommen. Ihr Silbersalz, welches in mikroskopischen Nadeln krystallisiert, ist auch in heifsem Wasser aufserordentlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Säure liegt zwischen 240 und 241°. Wird sie über diese Temperatur hinaus erhitzt, so entwickelt sie stark den bekannten Chinolingeruch. Allen bis jetzt beobachteten Eigenschaften nach scheint sie identisch zu sein mit der von C. Böttinger (Lieb. Ann. **188.** 336 und **191.** 321; Ber. Chem. **14.** 90. 133 und **15.** 2357) aus Anilin und Brenztraubensäure dargestellten Aniluvitoninsäure.

Wie Isatinsäure werden sich vermutlich auch substituierte Isatinsäuren und dem Aceton analog seine Homologen, sowie Ketonsäuren und Aldehyde verhalten. Über diese in Aussicht genommenen Untersuchungen hofft Vf. bald ausführlichere Mitteilungen machen zu können. (Journ. pr. Chem. **33.** 100.)

Orme Masson, *Über Sulfinsalze, welche das Äthylenradikal enthalten.* 1. Teil. *Diäthylensulfidmethylsulfinsalze.* Man kennt zwei Substanzen von der empirischen Formel C_2H_4S; die eine derselben ist amorph, unlöslich, nicht flüchtig und ihrer Konstitution nach unbekannt; die andere ist krystallinisch, löst sich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, siedet bei 200° und hat nach HUSEMANN eine Dampfdichte, welche der Formel $(C_2H_4)_2S_2$ entspricht. Der Vf. beschreibt die Darstellung der letzteren und diskutiert ihre Konstitution, indem er zeigt, daſs sie durch die Formel $S(C_2H_4)_2S$ auszudrücken ist.

Dieses Sulfid verbindet sich direkt mit Methyljodid zu *Diäthylensulfidmethylsulfinjodid*, $S(C_2H_4)_2S(CH_3)J$. Eine Reihe von Derivaten wurde dargestellt, nämlich: das Jodid, $C_5H_{11}S_2J$, das Trijodid, $C_5H_{11}S_2J_3$, das Nitrat, $C_5H_{11}S_2NO_3$, das Silbersalz, $C_5H_{11}S_2NO_3.AgNO_3$, das Sulfat, $2(C_5H_{11}S_2)_2SO_4.7H_2O$, das Chlorid, $C_5H_{11}S_2Cl$; die Chloroplatinate, $(C_5H_{11}S_2Cl)_2PtCl_4$, $(C_5H_{11}S_2Cl)_4 3PtCl_4$, $(C_5H_{11}S_2Cl)PtCl_4$ und $(C_5H_{21}S_4Pt_2Cl_9)$, das Goldsalz, $C_5H_{11}S_2Cl.AuCl_3$, das Quecksilbersalz, $C_5H_{11}S_2Cl.HgCl_2$, das Hydroxyd, $C_5H_{11}S_2OH$ und ein flüchtiges Öl, $C_{12}H_{24}S_5$.

Ihrem allgemeinen Charakter nach ähneln die Salze der Base des Trimethylsulfins, unterscheiden sich aber in einigen Punkten, von denen die folgenden die wichtigsten sind.

1. Sie haben geringere Neigung zur Bildung von Additionsprodukten mit den Halogenen.
2. Sie werden durch Kali zersetzt.
3. Das Hydroxyd erleidet eine eigentümliche Zersetzung, in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch, das Hauptprodukt davon ist das Öl $C_{12}H_{24}S_5$.
4. Die Platinchloridverbindungen sind sehr verschieden und besitzen charakteristische Eigenschaften.
5. Keines der untersuchten Salze, mit Ausnahme des Sulfats, ist zerflieſslich.

Nach der von dem Vf. vorgeschlagenen Konstitution ist diese Sulfinbase ein Trimethylsulfin, in welchem zwei Methylgruppen durch die zweiwertige Gruppe $S(C_2H_4)_2$ ersetzt sind.

II. *Über Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden.* Im J. 1865 (Ann. Suppl. **4.** 83) veröffentlichte DEHN eine Arbeit über die Einwirkung von Äthylenbromid auf Äthylsulfid, deren Resultate er in das folgende Schema zusammenfaſst:

1. $2C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_2S = (C_2H_4)_2S_2 + 4C_2H_5Br.$
2. $C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3S.$
3. $C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_2(C_2H_4)S^{VI}Br_2.$
4. $C_2H_4Br_2 + C_2H_4S = (C_2H_4)_2S_2^{VI}Br_2.$

Die Richtigkeit der Gleichungen 1 und 2 war bewiesen, die von 3 und 4 blieb zweifelhaft. Wenn die Verbindungen $(C_2H_5)_2(C_2H_4)S^{VI}Br_2$ und $(C_2H_4)_2S^{VI}Br_2$ wirklich existieren, so sind sie die Repräsentanten einer Klasse von Sulfinsalzen, und in theoretischer Hinsicht besonders interessant. Eine Untersuchung der Umstände, unter denen sich die Salze, welchen DEHN die obige Formel giebt, bilden, ferner die Eigenschaften ihrer Platinsalze (von DEHN beschrieben), und die Resultate der Analysen, auf welche sich diese Theorie stützte, zeigen mit Sicherheit, daſs DEHN Salze unter den Händen hatte, welche den im ersten Teile dieser Abhandlung vom Vf. beschriebenen analog sind. Der Vf. begründet diesen Schluſs dadurch, indem er zeigt, daſs Sulfinsalze von den angegebenen Eigenschaften thatsächlich entstehen, wenn Diäthylendisulfid mit Äthylbromid und mit Äthylenbromid erhitzt wird. Er giebt demnach an Stelle der von DEHN aufgestellten Gleichungen:

3. $C_2H_5Br + (C_2H_4)_2S_2 = (C_2H_4)_2S_2(C_2H_5)Br.$
4. $C_2H_4Br_2 + (C_2H_4)_2S_2 = \{(C_2H_4)_2S_2\}_2(C_2H_4)Br_2.$

(Chem. N. **53.** 129. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

C. Willgerodt, *Über das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Oktochlortetramethylensulfid)*, C_4Cl_8S. Bei einem Versuche, das Monojodthiophen in ein Jodidchlorid überzuführen, wurde dasselbe nach der allgemeinen Darstellungsweise dieser Verbindungen in Chloroform aufgelöst und Chlor eingeleitet. Beim Einleiten des Chlorgases entwich zunächst Salzsäure in Strömen, und nach kurzer Zeit wurde das Jod ausgeschieden. Ein Thionyljodchlorid läſst sich somit nicht bilden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das an den Wänden des Becherglases haftende und in der Chloroformlösung befindliche Jod mit verdünnter, kalter Natronlauge entfernt und die schwere Chloroformlösung des entstandenen Chlorides mit Hilfe eines Scheidetrichters von der dunkeln, wässerig alkalischen Lösung getrennt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine schmierige, von Nadeln durchsetzte Masse, der das anhaftende Öl mittels kalten Alkohols entzogen wurde.

Die rückständigen, fast farblos erscheinenden Krystalle wurden schliefslich mit Chloroform übergossen, worin sie sich schon in der Kälte auflösten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte alsdann der gewonnene Körper in sehr reinen, grofsen, dicken Prismen oder Platten, die zum Teil das Aussehen und die Streifung des Harnstoffes, zum Teil das des Sulfoharnstoffes hatten.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben, dafs Vf. das Tetrachlorthiophentetrachlorid unter Händen hatte.

Das Tetrachlorthiophentetrachlorid schmilzt unzersetzt gegen 215° und erstarrt, wenn die Temperatur nur um einige Grade sinkt; dasselbe wird aber schon bei einer Wärme von kaum 100° weichlich und backig, so dafs es sich beim Trocknen im Mörser schlecht zerreiben läfst.

Diese chlorreiche Verbindung hat einen scharfen, durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruch, der durchaus nicht an den unleidlichen Geruch des Benzolhexachlorides erinnert. Das Oktochlortetramethylensulfid löst sich sehr leicht in Chloroform, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Alkohol auf und scheint selbst bei der Sublimation keine Zersetzung zu erleiden. (Journ. pr. Chem. **33**. 150—51. Freiburg i. B.)

Harold H. Fries, *Einwirkung von Naphtylamin auf Cyanurchlorid.* Es ist dem Vf. gelungen, das Chlor in dem Cyanurchlorid Atom für Atom durch die Gruppe NH. $C_{10}H_7$ zu ersetzen. Das Dichlorid, $C_3N_3Cl_2(NH.C_{10}H_7)$, und das Monochlorid, $C_3N_3Cl(NH.C_{10}H_7)_2$, wurde durch Mischen geeigneter Mengen der ätherischen Lösungen von Cyanurchlorid und Naphtylamin erhalten; sie krystallisieren aus heifsem Alkohol in Nadeln. Das erstere schmilzt bei 149°, das letztere bei 215°. Wenn eine der beiden Verbindungen mit der geeigneten Menge Amin auf 100° erhitzt wird, so entsteht das Naphtylmelamin, $C_3N_3(NH.C_{10}H_7)_3$, welches bei 223° schmilzt. (Chem. N. **53**. 129. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

Alfred Senier, *Beiträge zur Geschichte des Cyanurchlorides.* Durch Erhitzen von Cyanurchlorid, $C_3N_3Cl_3$, mit Natriumacetat in geschlossenen Röhren auf 100° entsteht Natriumcyanurat, $C_3N_3O_3Na_3$ und Acetylchlorid, doch ist die Reaktion nur partiell. Silberacetat wird durch das Chlorid nicht angegriffen, und ebensowenig reagieren Cyanursäure und Essigsäureanhydrid aufeinander. Erhitzt man Natriumformiat mit Cyanurchlorid, so wird Natriumcyanurat, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff gebildet. Natriumbenzoat und Cyanurchlorid geben Benzoylchlorid und Natriumcyanurat, und zwar 88 p. c. der theoretischen Ausbeute von ersterem. Die Einwirkung von Cyanurchlorid auf Benzamid ist ähnlich der des Phosphorpentachlorids; es entstehen Cyanursäure, Benzonitril und Chlorwasserstoff. Benzoylcyanurat, $C_3N_3(C_7H_5O_2)_3$, wird leicht erhalten, wenn man ein Gemenge von Benzoylchlorid und Cyansilber auf 100° erhitzt; beim Erwärmen mit Wasser auf 100° spaltet es sich leicht in Benzoesäure und Cyanursäure. (Chem. N. **53**. 129. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

Guido Goldschmiedt, *Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsprodukte des Benzols.* Aus p-Dibrombenzol entsteht hierdurch ein Körper, welcher alle Eigenschaften des von Riese bei der gleichen Reaktion entdeckten p-Diphenylbenzols zeigt, das von Schultz später noch als Nebenprodukt der Diphenyldarstellung erhalten und genauer studiert worden ist. Aufserdem aber bildet sich als Hauptprodukt der Einwirkung, wie ebenfalls aus Riese's Arbeit bekannt ist, ein in Äther unlöslicher Körper, welcher als hellgelbes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C_{48}H_{32}Br_2$ isoliert werden konnte, dessen Entstehung durch eine kettenartige Aneinanderreihung von acht in der Parastellung miteinander verknüpften Phenylenen leicht zu erklären ist, von denen die am Ende der Reihe stehenden noch je ein Bromatom, ebenfalls in der Parastellung mit dem an dieses Phenylen gebundenen Phenylen enthalten. Die Entstehung dieses Körpers würde sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lassen:

$$8C_6H_4Br_2 + 7Na_2 = Br(C_6H_4)_8Br + 14NaBr.$$

Diese Gleichung berücksichtigt nicht die als Nebenprodukte entstehenden Körper: Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und bromreichere, in Äther lösliche Substanzen.

Um zu sehen, ob die Zahl der durch diese Reaktion zu verknüpfenden Phenylene in diesem Produkte ihre Grenze erreicht hat, wurde der Versuch noch einmal wiederholt und die Dauer der Einwirkung des Natriums verlängert. Hierbei wurde ein Körper von der empirischen Formel $C_{78}H_{52}Br_2$ erhalten, welche einer Verbindung von dreizehn Phenylenen entspricht:

$$13C_6H_4Br_2 + 12Na_2 = Br(C_6H_4)_{13}Br + 24NaBr.$$

Aus m-Dibrombenzol wurden bei der gleichen Behandlung zwei den beschriebenen Körpern $C_{48}H_{32}Br_2$ und $C_{78}H_{52}Br_2$ isomere Verbindungen erhalten.

Tribrombenzol (1 : 3 : 5) wird von Natrium unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht angegriffen. (Monatsh. **7**. 40—47.)

Arthur Michael und **John F. Wing**, *Über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Amidosäuren.* Nach dem nämlichen Verfahren, nach welchem GRIESS (**73**. 550) aus dem Jodmethyl und der Metamidobenzoesäure Trimethylbenzbetaïn dargestellt hatte, erhielten Vff. aus der p-Amidobenzoesäure das isomere *Trimethylbenzbetaïn*, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_3 \\ \diagdown \quad >O \\ CO\end{matrix} . H_2O$, welches bei 255° schmilzt. Sein Perjodid besitzt den Schmelzpunkt 200°, sein Jodid schmilzt bei 233°. Aus Jodäthyl und γ-Amidobenzoesäure wird unter den nämlichen Versuchsbedingungen neben *Diäthylamidobenzoesäure* (MICHLER und GRADMANN, **77**. 149) auch der *Äthyläther* dieser Säure, $C_6H_4{}^{N(C_2H_5)_2}_{COOH}$, ein schweres, bei 315° siedendes Öl, erhalten. Dasselbe erstarrt in einer Kältemischung und bildet mit Säuren wasserlösliche Salze. Allyljodid und p-Amidobenzoesäure vereinigen sich zu Diallyl-p-Amidobenzoesäure, welche gelbe Prismen vom Schmelzpunkte 127° vorstellt. (Amer. Chem. Journ. **7**. 195 bis 199. Tufft's Coll. Mass.)

Milone, *Darstellung und Zusammensetzung salicylsaurer Salze.* Der Vf. beschreibt die Salze folgender Metalle: Barium, Calcium, Strontium, Magnesium, Zink, Kadmium, Mangan. Dieselben sind sämtlich krystallinisch, zum Teil sehr schön ausgebildet und sämtlich wasserhaltig. (L'Orosi **8**. 290; Arch. Pharm. [3.] **24**. 176—77.)

Arthur Michael und **George M. Palmer**, *Über Resacetophenon.* Das von NENCKI und SIEBER dargestellte Dioxyacetophenon (**81**. 331) vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu dem Körper $C_6H_3{}^{(OH)_2}C{-}CH_3$ mit $N_2C_6H_5$ am C, welcher bei 159° schmilzt. Das Resacetophenon wurde dann mit Essigsäureanhydrid erhitzt und das Einwirkungsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei, selbst bei einem Überschusse des Anhydrids, nur das Monoacetylderivat des Resacetophenons erhalten wurde.

Als Phenol mit Eisessig und Zinkchlorid eine Stunde lang bis fast zum Siedepunkte des Gemisches erhitzt wurden und das Reaktionsprodukt dann in Wasser eingegossen worden war, gelang es, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phenols eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4<{}^{OH}_{CO-CH_3}$ zu isolieren, welche bei 108° schmolz. (Amer. Chem. Journ. **7**. 275—77. Tufft's Coll. Mass.)

C. Engler und **P. Riehm**, *Erwiderung an Hrn. C. Beyer, die Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend.* (Journ. pr. Chem. **33**. 95—97.)

C. Beyer, *Bemerkungen zu obiger Erwiderung.* (Journ. pr. Chem. **33**. 97—98.)

B. Hötte, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren.* Vorläufige Notiz. Unter Hinweis auf die Erwähnung (**85**. 964) einer Versuchsreihe, welche Vf. auf Veranlassung von E. v. MEYER begonnen hat, teilt er die bisher erlangten Resultate mit.

Durch Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 150° wird Wasser abgespalten; das harzige, dunkelrot gefärbte Produkt giebt, nachdem es mit kaltem Alkohol extrahiert ist, an siedenden eine in schön gelben Nadeln krystallisierende Verbindung von 177—178° Schmelzpunkt ab: das *Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$.

Kochende Kalilauge zerlegt dasselbe in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Salzsäure bewirkt die analoge Spaltung erst bei 150°. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phtalylphenolhydrazin (bei 160 — 170°) bildet sich das Benzoylderivat des letzteren: $C_6H(CO)_2N_2(C_6H_5CO)C_6H_5$, aus Benzol in weißen Tafeln von 193° Schmelzpunkt krystallisierend. Salpetrige Säure verwandelt das Phtalylphenylhydrazin in eine schön krystallisierende Verbindung, vermutlich sein Nitrosoderivat.

Läßt man 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid einwirken, so spaltet sich außer Wasser Ammoniak ab. Aus dem zähen rohen Produkte läßt sich ein in schwach gefärbten Prismen (von 210° Schmelzpunkt) krystallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3O_2$ isolieren. Seine Entstehung erhellt aus der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5.NH_2.H\}N = H_2O + NH_3 + C_{20}H_{15}N_3O_2.$$

Von ähnlichen, mit anderen Säureanhydriden ausgeführten Versuchen sei erwähnt, daß durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin

das *Succinylphenylhydrazin*, $C_2H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$, entsteht, ein in Blättchen von 156° Schmelzpunkt krystallisierender Körper.

Mit der Frage, welche Wasserstoffatome des Phenylhydrazins mit dem Sauerstoffatom der Anhydride sich vereinigen, ist Vf. jetzt beschäftigt und hofft, bald über sämtliche Versuche ausführlich berichten zu können. (Journ. pr. Chem. **33**. 99—100. Leipzig.)

Lextreit, *Einwirkung von Pikrinsäure auf Terebenthen und Thymol.* (C. r. **102**. 555—57. [8.*] März.)

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Bildung eines einatomigen, vom Terpentinöle derivierenden Alkohols.* (C. r. **102**. 433—35. [22.*] Febr.)

H. Lloyd Snape, *Über gewisse aromatische Cyanate und Carbamate.* Durch Erhitzen von Phenylcyanat mit Pyridin erhielt der Vf. Diphenyldicyanat, $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Er stellte verschiedene Dicyanate dar durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diamin und untersuchte ihr Verhalten gegen Alkohole.

Diphenyldiisocyanat, $CO:N.C_6H_4.C_6H_4.N:CO$, wurde aus salzsaurem Benzidin und Phosgengas erhalten; beim Behandeln mit Alkohol verwandelte es sich in Diphenylendiurethan:

$$COO.C_2H_5.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.COO.C_2H_5,$$

welches auch aus Benzidin und Äthylchloroformiat erhalten werden kann; das entsprechende Phenylurethan wurde durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylendiisocyanat gewonnen.

m-Toluylendiamin und Phosgen geben Metatoluylendiisocyanat, welches durch Phenol in Carbamat, $CH_3.C_6H_3(NH.COOP)_2$, umgewandelt wird. Beim Erhitzen von o-Toluylendiamin mit Phosgen wird kein Cyanat gebildet. Sowohl dieses Diamin, als auch das o-Phenylendiamin geben mit Äthylchloroformiat Urethane. Durch Erhitzen von Phenylhydrazin in einer Atmosphäre von Carbonylchlorid auf 220—230° wird eine feste Verbindung von Phenylcyanat mit Chlorwasserstoff gebildet. (Chem. N. **53**. 107. 26. [18.] Febr. London, Chem. Soc.)

E. Merck, *Über Sparteïn.* In dem Besenginster, Sarothamnus scoparius Koch (Papilionaceä) sind zwei Körper, Sparteïn und Scoparin, beide von Stenhouse 1851 entdeckt, enthalten, auf deren medizinischen Wert Vf. bereits im Jahre 1879 aufmerksam gemacht hat. Der Pflanze erging es wie vielen anderen Volksheilmitteln; früher geschätzt (namentlich als Diureticum in England), geriet sie später in Vergessenheit, bis die neueste Zeit in der Wirkung oben genannter Körper ihren Wert wieder erkannte.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, ist ein Alkaloid, stellt in reinem und frischem Zustande eine fast farblose ölige Flüssigkeit dar, die sich durch Einwirkung von Licht und Luft rasch gelb bis braun färbt, weshalb für den Handel nur das (schwefelsaure) Salz dargestellt wird. Es giebt die charakteristischen Alkaloidreaktionen und bildet mit Säuren gut krystallisierbare, in Wasser leicht lösliche Salze, von welchen das schwefelsaure Sparteïn vorzugsweise medizinische Anwendung findet, mit welchem auch alle einschlägigen Untersuchungen gemacht worden sind.

Sparteïn ist nicht der Träger der diuretischen Wirkung des Besenginsters, sondern es ist ein auf das Zentralnervensystem wirkendes Gift, das bei grofsen Dosen den Tod herbeiführt.

Neuerdings unterwarfen Laborde und Germain-Seé das Mittel einer genauen Untersuchung. Sie fanden, dafs es in Dosen von 0,05—0,07 g subkutan angewendet, Steigerung der Puls- und Atemfrequenz, 0,15—0,2 g Störungen der Koordination der Bewegungen und Somnolenz zur Folge hat, und dafs schliefslich der Tod unter Pupillenerweiterung und Krämpfen eintritt. Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, dafs Sparteïn das Centralnervensystem, namentlich das Rückenmark und die Hemmungszentren des Herzens lähmt. Germain-Seé schliefst aus seinen Versuchen, dafs Sparteïn eine verstärkte Herzaktion provoziere und, dafs dieselbe besser zum Ausdruck komme, als die nach Darreichung von Digitalin und Convallamarin hervorgerufene. Er behauptet ferner, dafs Sparteïn den gestörten Herzrythmus sehr schnell herstelle und die Pulsfrequenz erhöhe, was namentlich bei schwerer Atonie des Herzmuskels mit Verlangsamung der Herzkontraktionen überaus erwünscht sei. (Pharm. Centralh. **27**. 106; Anf. März. Darmstadt.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

J. Uffelmann, *Die Oxydation des Ammoniaks im Wasser und im Boden.* Vf. konnte den Beweis liefern, dafs die Oxydation des Ammoniaks, wenigstens bei starker Flächenattraktion, ohne Mitwirkung von Mikroben statthaben kann. Versuche mit Quellwasser

und mit dem Wasser der Rostocker Wasserleitung ergaben, dafs auch in nicht keimfreiem Wasser und in nicht keimfreien Gefäfsen die Oxydation des Ammoniaks zum mindesten ungemein langsam und jedenfalls viel langsamer sich vollzieht, als gewöhnlich angenommen wird. Es ergiebt sich ferner, dafs die Absorption der salpetrigen Säure oder des Ammoniumnitrites (aus der Luft) vom Wasser in sehr wesentlichem Mafse die Menge des Ammoniumnitrites beeinflufst, welches wir in dem Wasser finden. Denn es zeigte sich, dafs da, wo diese Absorption, ohne gleichzeitige Aufhebung des Sauerstoffzutritts, erheblich beeinträchtigt wurde, auch die genannte Säure, oder richtiger ihre Verbindung, geraume Zeit fehlte. Bei einem Versuche, in welchem nicht keimfreies, ammoniakalisch gemachtes Wasser innerhalb eines mit Watte lose verschlossenen Glases aufbewahrt war, wurde jenes noch am 18. Tage frei von salpetriger Säure befunden. Selbst nach Wochen wurde in ammoniakalischem Wasser trotz unbehinderten Zutrittes von Luftsauerstoff die Anwesenheit von salpetriger Säure allemal dann vermifst, wenn keine Absorption derselben statthaben konnte, und wenn überdies das betreffende Wasser sterilisiert, sowie vor der Verunreinigung mit Keimen aus der Luft behütet wurde.

Der Boden hat zweifellos die Fähigkeit, zum mindesten nach stattgehabter Anfeuchtung, salpetrige Säure aus der Luft zu absorbieren. Aber er vermag nicht Ammoniak zu oxydieren, wenn man die in ihm vorhandenen Keime vernichtet und die Zufuhr neuer Keime verhütet, vermag dies auch dann nicht, wenn das Ammoniak in sehr starker Verdünnung ihm zugeführt und für ausreichende Durchlüftung gesorgt wird. Boden und Wasser gleichen sich also in beiden Beziehungen. *Die in ihnen gefundene salpetrige Säure kann absorbiert sein. So weit dies aber nicht der Fall ist, verdankt sie ihren Ursprung einem biologischen Prozesse und nicht einer einfachen Aktion des Luftsauerstoffes.* (Arch. f. Hygieine **4.** 82—100.)

J. Reinke, *Zur Frage der Krystallisierbarkeit des Xanthophylls.* (Berichte d. Deutsch. bot. Ges. **3.** 55—58.)

Gaston Bonnier, *Über die Wärmemengen, welche durch die Pflanzen absorbiert und entwickelt werden.* Bis jetzt hat man die durch die Gewebe der Pflanzen entwickelten oder absorbierten Wärmemengen noch nicht gemessen und die Temperaturbestimmungen, welche durch verschiedene Forscher ausgeführt worden sind, gestatten auf jene keinen Schlufs. Der Vf. hat bei seinen Untersuchungen zwei Methoden angewendet: die kalorimetrische und die Methode der stationären Temperaturen.

Für den ersten Zweck bediente er sich des Berthelot'schen Kalorimeters, in welches die Pflanzen direkt entweder in Luft oder in Wasser untergetaucht gebracht wurden. Bei der zweiten Methode bediente er sich des Thermokalorimeters von Regnault, welches, wie man weifs, ein Thermometer ist, in dessen Reservoir ein Rezipient ausgehöhlt ist. Die Gewächse, welche in diese Höhle gebracht werden, sind von einer doppelten Glashülle umgeben, die mit Quecksilber oder Alkohol gefüllt ist. Um einen Versuch auszuführen, bringt man das leere Thermokalorimeter in eine konstante Temperatur, so dafs diese und die der Umhüllung genau gleich ist. Man bringt dann die zu untersuchenden Pflanzen hinein, welche man zuvor auf dieselbe Anfangstemperatur gebracht hat. Nach Verlauf einer gewissen Zeit, während welcher die Temperatur t_1 der Umhüllung immer konstant geblieben ist, giebt das Thermokalorimeter steigende Temperaturen an, welche eine Grenze t_2 haben. Wenn der Unterschied zwischen beiden Temperaturen nicht zu grofs ist, so kann man schreiben:

$$q = k\,(t_2 - t_1),$$

wo k eine Konstante ist, und q die in einer Sekunde von den lebenden Geweben entwickelte Wärmemenge.

Man kann k durch einen zweiten Versuch bestimmen, indem man von Minute zu Minute die Abkühlung beobachtet, welche der Apparat erleidet, wenn dieselben Pflanzen darin getötet sind, z. B. durch ein Anästhetikum. Wenn Θ die Temperatur im Anfange der Minute und $\Delta\Theta$ die Erniedrigung der Temperatur während einer Minute ist, so hat man:

$$M\Delta\Theta = k\left(\frac{\Theta - \Delta\Theta}{2} - t_1\right) \times 60,$$

wo M die Wärmekapazität des ganzen Apparates ist, welche man in bekannter Weise bestimmt.

Resultate. Zu den Versuchen dienten folgende Pflanzen: Erbse, Kichererbse, Mais, Roggen, Bohnen, Ricinus, Kresse, Lupine, Iris, Richardia, Flieder, Akazie. Die beiden oben beschriebenen Methoden führten immer zu übereinstimmenden Resultaten.

Die Wärmemengen, welche in derselben Zeit durch das gleiche Gewicht lebender Gewebe entwickelt werden, sind nach der Entwicklungsstufe oder nach dem Organ der Pflanzen verschieden. Hierbei zeigen sich im allgemeinen aufeinander folgende Maxima und Minima. Die wichtigsten Maxima sind diejenigen, welche im Anfange der Keimung und zur Zeit der Blüte entwickelt werden. Diese beiden Perioden sind zugleich diejenigen, bei denen die Respiration der Pflanze am gröfsten ist; man mufs indessen nicht glauben, dafs zwischen diesen beiden Erscheinungen ein direkter Zusammenhang besteht. Bei einer gröfseren Zahl Versuche wurde nämlich die entwickelte Kohlensäure und in einigen Fällen auch der absorbierte Sauerstoff gemessen. Berechnet man die zur Bildung der entwickelten Kohlensäure während des Versuches nötige Wärmemenge und vergleicht dieselbe mit der beobachteten, so findet man niemals eine annähernde Übereinstimmung. Die Wärmeentwicklung entspricht also nicht derjenigen, welche durch die Verbrennung des durch den Organismus abgegebenen Kohlenstoffes ausgedrückt wird, wie man ehemals behauptete.

Für die obengenannten Pflanzen ergab sich, dafs im Anfange der Keimung die entwickelte Wärmemenge gröfser ist, als diejenige, welche der gebildeten Kohlensäure entspricht. So scheidet z. B. ein Kilogramm keimender Erbsen unter den Versuchsbedingungen in der Minute eine Kohlensäuremenge ab, deren Bildung 4 cal entspricht, während man in der That eine Wärmeentwicklung von 12 cal in der Minute beobachtet. Diese letztere ist selbst gröfser, als diejenige, welche durch die Verbindung des ganzen, durch die keimenden Samen während der gleichen Zeit absorbierten Sauerstoffes mit dem Kohlenstoffe resultieren würde (7 cal).

Am Ende der Keimperiode und während der Blattentwicklung wird das Umgekehrte beobachtet. Das Gleiche gilt für die Zeit der Blütenentfaltung und des Reifens der Früchte: in allen diesen Fällen wurde stets eine kleinere Wärmemenge entwickelt, als der Bildung der entwickelten Kohlensäure entspricht.

Bei diesen Versuchen handelt es sich aber nicht um einfache chemische Erscheinungen, sondern um sehr verwickelte Vorgänge. Um diese zu trennen, kann man nur zu Hypothesen greifen. Die hier mitgeteilten Thatsachen dienen zur Stütze einer der wichtigsten Hypothesen, welche über die inneren Vorgänge der Pflanzen aufgestellt worden sind, nämlich, dafs die Reservestoffe. welche nicht direkt assimilierbar sind, im Organismus im allgemeinen unter Absorption von Wärme entstehen, während die Umwandlung dieser Reservestoffe in assimilierbare Substanzen im allgemeinen unter Wärmeentwicklung erfolgt. Aufser diesen Vorgängen kommt nun auch die Produktion der Kohlensäure in betracht, wodurch eine grofse Menge von Wärme entwickelt wird. Wenn die Gewebe sich in einem solchen Entwicklungszustande befinden, dafs sie einen gewissen Reservestoff konsumieren, wie z. B. im Beginne der Keimung, so addiert sich die durch die Umwandlung dieser Stoffe hervorgebrachte Wärme zu der, welche durch die Bildung der Kohlensäure entsteht. Befinden sich dagegen die Gewebe in dem Zustande, in welchem ein Reservestoff gebildet wird, z. B. während der Fruchtreife, so wird die durch die Respiration entwickelte Wärme um diejenige Menge, welche durch die Bildung der Reservestoffe absorbiert wird, vermindert. (C. r. **102.** 448—51. [22.*] Febr.)

Wilhelm Schröder, *Über die Ernährung acht- bis fünfzehnjähriger Kinder.* (Arch. f. Hygieine **4.** 39—67. Rostock.)

Franz Späth, *Welche Temperaturen sind beim Genusse warmer Speisen und Getränke zulässig, und worin besteht die Schädigung durch zu heifse Ingesta?* I. Einleitung. II. Temperaturmessungen von Speisen und Getränken in Haushaltungen. III. Tierversuche zur Ermittelung der Wirkung zu heifser Ingesta. IV. Praktische Folgerungen, welche dahin gehen, dafs Temperaturen von 40—50° im allgemeinen für flüssige und feste Speisen gewifs am zuträglichsten sein dürften; bei festen Speisen, die gekaut werden müssen, liegt die Grenze der zulässigen Temperatur schon bei 55°, bei Flüssigkeiten können Temperaturen von 60, ja 65° noch ertragen werden, wenn sehr kleine Mengen genossen werden und kühle Zukost (Brot, kaltes Fleisch etc.) dazu genommen wird. (Arch. f. Hygieine **4.** 68—81.)

R. H. Chittenden und **Herbert E. Smith,** *Über die diastatische Wirkung des Speichels und deren Modifikation durch verschiedene Bedingungen.* Methode zur Bestimmung der diastatischen Wirkung. Einflufs der Verdauung. Einflufs von Natriumcarbonat. Zerstörung des Ptyalins durch Speichel. Einflufs der Proteïnsubstanzen auf die diastatische Wirkung des Speichels in neutralen Lösungen. Einflufs von freier Säure und Acidproteïn auf die diastatische Wirkung des Speichels. (Chem. N. **53.** 109—11 und 122—24; 137 bis 138 und 147—48.)

Leo, *Über das Schicksal des Pepsins und Trypsins im Organismus.* Um die Richtigkeit der von Sahli aufgestellten Behauptung: normaler Harn enthalte unter anderem auch Pepsin und Trypsin, erneuter Prüfung zu unterwerfen, hat der Vf. diesbezügliche Versuche angestellt. Die Frage selbst ist insofern von Interesse, als das Auftreten oder Fehlen dieser Stoffe im Harn Rückschlüsse auf Vorgänge, die sich im Darmkanale abspielen, zulassen würde. Daſs Pepsin (das verdauende Ferment des Magens) im Harn vorkomme, war schon von anderen nachgewiesen und ist auch vom Vf. wiederum bestätigt worden. Das Trypsin (verdauendes Ferment des Pankreas) wird aber nach des Vf's. Untersuchungen weder mit dem Harn noch mit den Fäces ausgeschieden, sondern zerfällt im Organismus selbst. Es war von vornherein unwahrscheinlich, daſs dieses in die Gewebssäfte übertritt, da es in den alkalischen Geweben seine fermentative und somit zerstörende Wirkung ebenfalls äuſsern würde. Direkte Versuche durch subkutane Injektion von Trypsinlösungen haben die zerstörende Wirkung des Trypsins auf Gewebe bereits dargethan. Da Pepsin dagegen nur in saurer Lösung seine Wirkung äuſsern kann, so vermag es die alkalisch reagierenden Gewebsteile ohne schädigende Wirkung zu passieren. (Arch. f. d. ges. Physiol. 1885; Naturf. **19.** 135.)

N. P. Simanowsky, *Über die Gesundheitsschädlichkeit hefetrüber Biere und über den Ablauf der künstlichen Verdauung bei Bierzusatz.* Hefefreie Biere wirken in mäſsiger Dosis auf den daran gewöhnten Menschen unschädlich, vielleicht ein wenig diuretisch, von Ungewöhnten, halbnüchtern genommen, können aber auch sie schon die Verdauung schädlich beeinflussen. Bei allen untersuchten Menschen verhielt sich die Wirkung des hefehaltigen Bieres ganz gleich, stets führte der Genuſs früher oder später zu einem Magenkatarrh mit Darmsymptomen, welche Störungen nur langsam in Genesung übergingen. Übrigens teilte Aubry dem Vf. mit, daſs ganz junges Bier (10—12 Tage nach der Hauptgärung), das noch 3—4 p. c. Maltose, einen süſslich faden Geschmack und nur sehr wenig Kohlensäure enthält, von den Brauknechten in Menge getrunken wird, und zwar stets ohne Schaden, wenn sich die Hefe klar abgesetzt hat.

Der Einfluſs des Bieres und seiner Bestandteile auf die künstliche Verdauung läſst sich dahin zusammenfassen, daſs, wie im menschlichen Magen, auch in vitro der Verdauungsprozeſs durch Bier gestört wird. Der Gehalt des Bieres an Wasser, Salzen und Alkohol, ebenso an Hopfenbestandteilen, scheint für die künstliche Verdauung nur von ganz untergeordneter oder gar keiner Bedeutung zu sein. Die Bestandteile des Malzextraktes sind das die Verdauung störende Prinzip im Biere; welcher organische Bestandteil des Malzextraktes es ist, erheischt weitere Studien. Ein Hefegehalt vermehrt noch die schädliche Wirkung des Bieres, wenn er nicht zu groſs ist. Ein Zusatz von Hefe allein wirkt ganz wie der von hefetrübem Biere, und zwar ebenso auf die künstliche Pepsin-, wie Trypsinverdauung. Zusatz von groſsen Hefenmengen bleibt öfters ganz ohne Einfluſs auf die Verdauungsgeschwindigkeit.

Die Hefe besitzt eine auſserordentliche Resistenz gegen Magensaft; bei sehr lange dauernden Versuchen können die Hefepilze zuweilen die Fähigkeit verlieren, direkt in Zuckerlösung Gärung einzuleiten, bringt man aber eine solche Hefe in eine Pasteur'sche Nährlösung, so lebt sie alsbald wieder auf und vergärt darin den Zucker sehr gut.

Als Schluſsresumé seiner Arbeit stellt Vf. den Satz auf: daſs schon gutes Bier für den, der nicht daran gewöhnt ist, unter Umständen ein verdauungsstörendes Getränk sei und daſs das Trinken von hefetrübem Biere die Gefahr heftiger und hartnäckiger Magenkatarrhe mit sich brächte — das letztere sei also mit aller Strenge vom Verkehre auszuschlieſsen.

Pettenkofer, *Bemerkung zu vorstehender Arbeit.* Wenn auch die Frage der Gesundheitsschädlichkeit hefetrüben Bieres nach den Untersuchungen von Simanowsky noch nicht in allen Teilen aufgeklärt ist, so müssen wir doch aus dem vorliegenden Materiale den Schluſs des Vf's. aufrecht erhalten, wonach hefetrübe untergärige Biere vom Verkaufe auszuschlieſsen sind. Wenn auch hefetrübe Biere vorkommen, die unschädlich sind, so fehlen uns doch vorläufig noch sichere Kriterien, um wissenschaftlich vorauszusagen, ob ein vorliegendes trübes Bier im stande ist, schädlich zu wirken, namentlich mangelt es gänzlich an leichten und sicheren Unterscheidungsmerkmalen schädlicher und unschädlicher trüber Biere, deren sich in der Praxis die das Bier revidierenden Gesundheitsbeamten bedienen könnten. (Arch. f. Hygieine **4.** 1—26. Hygiein. Institut München.)

Kleine Mitteilungen.

Zusammensetzung von Heu unter verschiedenen Verhältnissen. Der Methoden zur Aufbewahrung der grünen Futtermittel und besonders des Grases, sei es in grünem Zustande oder in Form von Heu, giebt es eine große Zahl. Der Einsäuerung, der sogen. ensilage, bei welcher das Gras etc. in grünem Zustande in möglichst luft- und wasserdichte Behälter gebracht, hier festgetreten und mit starker Belastung auf der Oberfläche versehen wird, haben wir bereits mehrfach in eingehender Weise gedacht und dabei sowohl die Vorteile, welche in der Umgehung des Trocknens bestehen, als auch die Nachteile, welche namentlich durch die mit einem Substanzverluste verbundenen Gärung hervorgerufen werden, angeführt. Vor kurzem wurde auch die Methode der sog. süßen Ensilage von uns besprochen, welche von einem Engländer Namens Fry empfohlen ist und darin besteht, daß man die grünen Futtermittel nicht unmittelbar nach dem Mähen, also nicht in ganz frischem Zustande, in die Aufbewahrungsgruben bringt, sondern daß das Futter, ehe dieses geschieht, bis zu einem gewissen Grade abgewelkt sein, einen Teil seines Wassergehaltes verloren haben muß. Es findet dann bald nach der Einlagerung in den Silos eine Erwärmung des Materials statt, welche die eigentümliche, vorzügliche Beschaffenheit des in dieser Weise aufbewahrten Futters zur Folge hat, die scheinbar süße Beschaffenheit hervorrufen soll. Wir bemerkten bereits früher, daß dieses Verfahren große Ähnlichkeit mit der schon seit langer Zeit bekannten Braunheubereitung besitze, daß auch bei dieser zunächst ein Abwelken des Futters stattfinde, ehe dasselbe auf größere Haufen gebracht und festgetreten wird.

Wenn es sich um die Frage handelt, welche der Aufbewahrungsmethoden, abgesehen von der Heugewinnung, die zweckmäßigere ist, die saure Ensilage, die sog. süße Gärung nach Fry oder die Braunheubereitung, so könnte man die Antwort darauf nur geben, wenn man zunächst über die Substanzverluste, welche bei den drei genannten Methoden vorhanden sind, genau orientiert ist. Auch bei der Braunheugewinnung muß notwendig eine Verminderung der organischen Substanz stattfinden, da hierbei eine Wärmeentwicklung vor sich geht, welche durch Verbrennung, durch Oxydation organischer Substanz, hervorgerufen wird. Über das Maß dieser Verbrennung liegen, soweit uns bekannt, noch keine genauen Angaben vor; denn wenn auch schon über die Zusammensetzung des Braunheues Analysen vorhanden sind, so handelt es sich doch bei der vorliegenden Frage nicht nur um den prozentischen Gehalt des Braunheues an Proteïn, Fett etc., sondern auch um die absoluten Gewichtsmengen von Grünfutter sowohl als von Braunheu, weil man nur aus diesen Zahlen die Kilogramme an Trockensubstanz und deren einzelnen Bestandteilen, welche „verbrannt" sind, berechnen kann.

Wenn auch als Nachteil der Einsäuerung sowohl, wie der Braunheubereitung die erwähnte Verminderung der wertvollen Nährstoffe mit Recht angeführt wird, so ist doch zu bedenken, daß auch bei der Heugewinnung in gewöhnlicher Weise Verluste auftreten, welche ganz besonders die feineren, also leicht verdaulichen und an Nährstoffen reicheren Pflanzenteile umfassen, wenn auch über die Größe dieses Verlustes ebenfalls keine bestimmten Zahlen vorliegen. Aber auch nach einer anderen Richtung hin können bei dieser Art der Heuwerbung erhebliche Wertverminderungen eintreten, namentlich, wenn das Heu nicht in trocknem, sondern in mehr oder weniger feuchtem Zustande geborgen wurde. Es wird bekannt sein, daß dasselbe unter diesen Umständen sehr leicht schimmelt oder auch einen dumpfigen, muffigen Geruch annimmt, und daß dann der Futterwert erheblich leidet, sogar schädliche Folgen für das Vieh durch den Genuß eintreten können. In allerdings selteneren Fällen hat man auch bei feucht eingebrachtem und darauf festgelagertem Heu nicht nur eine Erhitzung, sondern eine vollständige Verkohlung beobachtet, welche soweit gehen kann, daß bei Zufuhr der nötigen Luft sich die Erhitzung zur offenen Flamme steigert. Es steht damit die Thatsache im Einklange, daß dort, wo der Heuhaufen eine große Hitze entwickelt, was durch das Aufsteigen von Dampf sich bemerklich macht, ein Auseinanderreißen dieses Haufens zum Zwecke der Abkühlung gerade das Gegenteil von dem hervorruft, was man beabsichtigt, daß nämlich dann an allen erhitzten Stellen ein offenes Feuer entsteht. Meistens wird es allerdings bei dieser unerwünschten Selbsterwärmung zur offenen Flamme nicht kommen, sondern nur eine mehr oder weniger starke Verkohlung erfolgen, welche aber ebenfalls mit erheblichen Stoffverlusten verknüpft ist.

Bei dem Mangel genauer Angaben über die Größe dieser Verluste ist es dankenswert, daß in der landwirtschaftlichen Versuchsstation in St. Micheln (Tirol) in einem gegebenen Falle eine derartige Untersuchung ausgeführt ist, über deren Resultate der Stationsvorstand, E. Mach, in dem 4. Hefte des 32. Bandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen berichtet. Was zunächst die äußeren Verhältnisse betrifft, unter denen das in Glut geratene Heu aufbewahrt war, so giebt darüber der Besitzer des Heues folgendes an: Der gänzlich ummauerte Heuraum, welcher sich im Futterhause befindet, und dessen Sohle 50 ccm höher ist als diejenige des Kuhstalles, in welchen eine Thür hineinführt, besitzt eine Länge von 12, eine Breite von 9 und eine Tiefe von $3^1/_2$ m. Die in diesen Raum gebrachten 850 kbm Heu ragten anfangs $3^1/_2$ m hoch über die

Ummauerung hervor. Um eine Erhitzung des Heues zu vermeiden, wurden während der Beschickung des Raumes zwei Ventilationsschächte in der Weise hergestellt, daſs zwei 50 ccm im Durchmesser haltende, mit Sägespänen fest gefüllte Säcke beim Abladen fortwährend höher gezogen wurden. Diese Ventilationsschächte standen am Boden mit einem auſsen mündenden Luftzuführungskanale von Holz in Verbindung. Bereits $1^1/_2$—2 Monate nach der Füllung des Raumes machte sich ein brenzlicher Geruch bemerklich, welcher eine Selbstentzündung befürchten lieſs. Nach längerem Suchen fand man, daſs sich, von dem erwähnten Luftkanale ausgehend, bis in die Mitte des Heustockes hinein eine so starke Erhitzung gebildet hatte, daſs das Holz des Kanales überall angebrannt war und bei vermehrtem Luftzutritte mit heller Flamme zu brennen begann. Die beim Ausschachten des Heues verwendeten Arbeiter konnten infolge der Hitze und des starken Geruches es nur wenige Minuten in dem Raume aushalten. Hinsichtlich der Beschaffenheit des Heues lieſsen sich vier deutlich voneinander verschiedene Sorten unterscheiden, nämlich Heukohle, schwärzlich gebräuntes, gebräuntes und endlich grünes, also unverändertes Heu. Von allen vier Arten wurde je ein Hektolitersack an die Station zur Untersuchung eingeliefert und darin, abgesehen von dem Wassergehalte, also in der Trockensubstanz folgende prozentische Zusammensetzung gefunden:

	Nr. 1. Grünes Heu	Nr. 2. Schwach gebräuntes Heu	Nr. 3. Stark gebräuntes Heu	Nr. 4. Heukohle
Trockensubstanz	100	100	100	100
Asche	5,69	7,04	7,93	8,51
Proteïn	12,05	11,23	11,51	12,31
Rohfett	3,67	4,02	4,05	4,45
Rohfaser	27,77	24,06	25,03	36,25
Stickstofffreie E.-Stoffe	50,82	53,65	51,48	88,49

Was zunächst den Aschengehalt betrifft, so erfährt dessen Menge mit der zunehmenden Zersetzung eine Vermehrung, was sich daraus erklärt, daſs die Bestandteile der Asche der Verbrennung nicht anheimfallen, während die organischen Stoffe natürlich durch die Oxydation eine absolute Verminderung erfahren. Die prozentische Menge der Proteïnstoffe und des Rohfettes ist in den einzelnen Heusorten nicht wesentlich verschieden; die Anreicherung in der Heukohle hat zweifelsohne ihren Grund darin, daſs diese Nährstoffe namentlich in den letzteren Stadien der Verkohlung in geringerem Maſse von der Verbrennung verzehrt werden, als die anderen gleich zu erwähnenden Bestandteile. Das gleiche gilt, und zwar in noch höherem Maſse, für die Rohfaser, deren Menge in dem unzersetzten Heue $27^3/_4$ %, in der Heukohle dagegen $36^1/_4$ % beträgt, daher eine sehr erhebliche prozentische Zunahme erfahren hat. Einen sehr bedeutenden Verlust weisen die stickstofffreien Extraktstoffe auf, indem dieselben in dem grünen Heu mehr als die Hälfte des ganzen Materials betragen, in der Heukohle dagegen auf $38^1/_4$ % gesunken sind. Es werden demnach bei der Verkohlung namentlich die Kohlehydrate, Cellulose, Stärke, Zucker etc. angegriffen, ein sich aus der Natur der Sache ergebendes Faktum, da diese Stoffe von der Oxydation überhaupt sehr leicht ergriffen werden.

Da, wie bereits oben betont, nicht nur die prozentische Zusammensetzung des frischen und des veränderten Materials, sondern auch das absolute Gewicht desselben in ersterem, sowie in letzterem Zustande ermittelt werden muſs, wenn man sich ein klares Bild über die Gesamtveränderungen und die Verluste machen will, so wurde eine derartige Berechnung auch für den vorliegenden Fall vom Direktor MACH ausgeführt. Da man annehmen darf, daſs der absolute Aschengehalt des Heues durch die Verkohlung keine Veränderung erfahren hat, so giebt, wenn man die Aschenmenge des unverkohlten Heues auch für die übrigen Sorten zu grunde legt, diese einen Maſstab für den Verlust, welchen die mehr oder weniger verkohlten Teile des Heues durch diesen Vorgang erlitten haben. Wenn in 100 Tln. des grünen Heues 5,65 Tle. Asche enthalten gewesen, und diese absolute Menge auch in den aus dem grünen Heu entstandenen Produkten verblieben sind, so ergiebt sich, daſs in den einzelnen Teilen auf 100 g unzersetztes Heu verblieben sind:

	Trockensubstanz	Proteïn	Fett	Rohfaser	Stickstofffreie Extraktstoffe
100 Tle. grünes Heu	100,00	12,05	2,67	27,77	50,82
Daraus entstanden:					
80,82 Tle. Heu Nr. 1	80,82	9,07	3,25	19,44	43,35
Daraus entstanden:					
71,75 Tle. starkgebr. Heu Nr. 2	71,75	8,54	2,92	17,97	36,93
Daraus entstanden:					
66,86 Tle. verkohltes Heu Nr. 3	66,86	8,22	2,97	24,21	25,73

Noch deutlicher treten die Zahlen für den Verlust hervor, wenn man dieselben einmal in absoluten Werten und zweitens in Prozenten des betr. Bestandteiles berechnet. Man erhält dann folgende Werte:

	Trocken-substanz	Proteïn	Fett	Rohfaser	Stickstofffr. Extraktst.
	Absoluter Verlust von 100 Tln.:				
Heu Nr. 1	0	0	0	0	0
„ 2	19,18	3,98	0,42	8,33	7,47
„ 3	28,25	3,51	0,75	9,83	13,89
„ 4	33,14	3,83	0,70	3,56	25,09
	Verlust in Prozenten der einzelnen Bestandteile:				
Heu Nr. 1	0	0	0	0	0
„ 2	19,18	24,64	11,45	29,77	14,66
„ 3	28,25	29,01	20,80	35,33	27,30
„ 4	33,14	31,67	18,91	12,71	52,39.

Die gesamte Trockensubstanz, welche in dem verkohlten Heu $^1/_3$ ihrer ursprünglichen Menge verloren hat, ist schon im Heu Nr. 2, also in dem schwach gebräunten Heu, um fast $^1/_5$ vermindert, so daſs der Verlust hieran in den späteren Perioden der Verkohlung nicht mehr einen so hohen Grad erreicht, als in den ersten Stadien. Eine besonders starke Verminderung erfahren in der ersten Periode auch die Rohfaser- und die Proteïnstoffe, während die stickstofffreien Extraktstoffe anfangs in geringerem Maſse zersetzt werden. In den späteren Stadien der Verkohlung findet das Umgekehrte statt; hier werden namentlich die Kohlehydrate angegriffen, fallen der Verbrennung anheim, wogegen die Abnahme des Proteïns nur eine verhältnismäſsig kleine ist.

Wenn der Gehalt des Heues Nr. 4, also der völlig verkohlten Masse, an Fett durch die Analyse als ein höherer gefunden wurde, als in dem grünen Heu, so hat das seinen Grund sicherlich darin, daſs sich bei der Verkohlung teerartige Produkte bilden, welche sich ebenso wie das Fett in Äther lösen und dann zugleich mit dem Fette durch die Analyse bestimmt werden. Ähnliche Verhältnisse liegen für die Rohfaser vor, bei welcher von der dritten zur vierten Periode eine scheinbare Zunahme oder, was dasselbe ist, eine Verminderung des Verlustes (in absoluten Zahlen von 9,82 auf 3,56, in Prozenten von 35,33 auf 12,71) sich ergeben hat. Es rührt dies daher, daſs von der zu den Kohlenhydraten gehörigen ursprünglichen Cellulose durch den Verkohlungsprozeſs ein Teil in der Weise verändert wird, daſs derselbe sich, ebenso wie die Rohfaser, nicht mehr in den betreffenden Reagenzien löst und dann bei der Analyse das Quantum der Rohfaser erhöht.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen zeigen deutlich, welche auſserordentlich hohen Verluste bei einer derartigen Verkohlung des Heues entstehen, Verluste, welche nicht nur deshalb so erheblich sind, weil die einzelnen Nährstoffe eine Verminderung erfahren, sondern weil auch, wie vorhin auseinandergesetzt wurde, die Menge der Rohfaser zunimmt, sich Stoffe bilden, welche der Rohfaser ähnlich sind. Da nun das Maſs der Verdaulichkeit eines Futtermittels und seiner einzelnen Nährstoffe zum Teil durch den Gehalt an Rohfaser bedingt wird, je höher der letztere, um so niedriger die erstere, und umgekehrt, so liegt es auf der Hand, daſs sowohl in dem schwach gebräunten, als noch mehr in dem verkohlten Heu die Verdaulichkeit des Proteïns, des Fettes, der Cellulose etc. eine Depression erfährt, und daſs demnach die Verkohlung des Heues selbst in schwächerem Grade nach zweierlei Richtungen hin eine Wertsverminderung bewirkt.

Aus den in St. Michele ausgeführten Untersuchungen läſst sich auch ein Anhalt für den Verlust gewinnen, welcher bei der beabsichtigten Braunheubereitung entsteht. Wenn wir im vorliegenden Falle das schwach gebräunte Heu Nr. 2 mit dem eigentlichen Braunheu identifizieren, was nicht ganz unzutreffend sein dürfte, so sehen wir, daſs bei dieser Art der Heuwerbung ein Fünftel der Gesamttrockensubstanz der Oxydation anheimfällt, und daſs namentlich das wertvolle Proteïn gerade in diesem Stadium vorwiegend zerstört wird. So sind von 12,0 Tln. Proteïn in 100 Tln. grünem Heu nur noch 9,07 Tle. in dem schwach braunen Materiale vorhanden, es ist ein Viertel des Gesamteiweiſses verloren worden. Bei Entscheidung der Frage, welcher Art der Heuwerbung man sich zuwenden soll, der einfachen Trocknung oder der Braunheubereitung, ist der geschilderte Nachteil, über dessen Umfang man sich vielfach kein genaues Bild macht, sehr wohl in Betracht zu ziehen. Das Braunheu enthält unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Proteïn, als gut eingebrachtes und einfach getrocknetes Heu. Zu berücksichtigen ist endlich noch, daſs, wenn beim Braunheu die Erhitzung, resp. Zersetzung einen sehr hohen Grad erreicht, auch die Substanz- und Nährstoffverminderung ebenfalls eine erheblichere wird, dann also diese Methode der Heuwerbung noch weniger zu empfehlen ist.

Im Anschlusse an die vorstehenden Untersuchungen über Brenn-, resp. Braunheu mögen noch einige Beobachtungen mitgeteilt sein, welche Prof. EMMERLING in Kiel vor einigen Jahren über den Einfluſs des Beregnens des Grases, resp. Heues gemacht hat. Wenn es auch eine bekannte Thatsache ist, daſs die Qualität des Heues durch Beregnen mehr oder weniger leidet, so haben doch frühere Analysen auf diesem Gebiete nicht genau die Gröſse des Verlustes festgestellt, da dieselben sich nicht auf ein und dasselbe Heu im beregneten und unberegneten Zustande beziehen, sondern nur die Zusammensetzung von zwei verschiedenen Heusorten, von denen die eine beregnet, die andere dagegen trocken eingebracht war, ins Auge fassen. EMMERLING verfuhr, um das Maſs des Verlustes, um die Menge der durch den Regen ausgewaschenen Bestandteile zu ermitteln, in der Weise, daſs ein gewogenes Quantum frischgemähten Grases in einem geräumigen Regenmesser untergebracht wurde, daſs man auf diese Weise sowohl die Menge von Regen messen konnte, welche durch das Gras hindurchgegangen, als auch im stande war, in diesem Regenwasser, welches in dem Apparate aufgefangen wurde, die Menge an ausgelaugten Bestandteilen des Grases zu bestimmen.

Am 12. Juli abends wurden 5 kg frisch gemähtes Gras auf den Regenmesser gebracht, sodaſs die Schicht eine Höhe von etwa 14 cm bildete. Im Laufe der folgenden fünf Tage fielen 10,87 mm, nach Verlauf von zehn Tagen noch 13,90 mm Regen, also im ganzen 24,77 mm, von denen 2987 ccm durch das Gras hindurch sickerten. Das letzte durchgelaufene Wasser war bräunlich gefärbt und erfüllt mit Fäulnisbakterien, weil das Gras bereits den Beginn von Fäulnis zeigte.

Die absolute Gröſse des Verlustes ersieht man aus folgender Tabelle:

	In 5 kg Gras sind enthalten	Verlust durch die 1. Regenperiode	Verlust durch die 2. Regenperiode
Trockensubstanz . .	846 g	2,8 g	5,2 g
Organ. Trockensubstanz .	736,2 „	1,5 „	2,3 „
Asche	109,8 „	1,3 „	2,9 „
Chlor	5,46 „	0,12 „	0,41 „
Phosphorsäure . .	10,14 „	0,095 „	0,135 „
Stickstoff. . . .	27,43 „	0,060 „	0,200 „

Diese Zahlen lassen erkennen, daſs der Verlust, welcher an sich kein sehr erheblicher ist, durch das Faulen des Grases verstärkt wird, daſs in der 2. Regenperiode etwa das Doppelte und mehr von den Bestandteilen des Grases ausgelaugt wird, als in der ersten Regenzeit. Die mineralischen Bestandteile, namentlich Chlor, werden in stärkerem Maſse von dem Regenwasser fortgeführt, als die organischen Stoffe, und unter diesen wiegen die stickstofffreien Stoffe den stickstoffhaltigen gegenüber vor. Wenn auch die vorliegende Untersuchung nicht genau unter den Verhältnissen angestellt ist, welche bei der Lagerung des Heues im Freien stattfinden, hier noch andere Verlustquellen mitsprechen, so zeigen dieselben doch, wie hoch sich die Verluste bei alleiniger Auslaugung durch den Regen belaufen, resp. daſs dieselben thatsächlich geringer sind, als man gewöhnlich annimmt.

Die Verminderung der Schmackhaftigkeit des Heues, welche durch das Beregnen natürlich eine bedeutende ist, da die aromatischen Stoffe sich leicht in Wasser lösen, konnte hier nicht in betracht gezogen werden. Immerhin ist dieselbe von solchem Einflusse, daſs der Landwirt mit Recht von beregnetem Heue sagt, es besitze einen geringeren Nährwert. Zur möglichst vollkommenen Verdaulichkeit des Futters gehört nicht nur ein richtiger Gehalt an Nährstoffen, sondern auch eine würzige Beschaffenheit. Gerade diese leidet aber durch das Beregnen sehr. (Landw. Post 1885. 201—3.)

Desinfektion infizierter Körper, von H. HAGER. In einem medizinischen Blatte fand sich vor kurzer Zeit über diesen Gegenstand ein Artikel, in welchem folgende Anweisung zur Desinfektion gegeben ist.

„Nachdem die Fenster des infizierten Zimmers fest verschlossen sind, wird in einen Kohlenlöffel, welcher auf einem glühenden Kohlenbecken steht, etwa 50—60 g Sublimat geschüttet, und nun entfernt sich der, welcher das Geschäft ausführt, rasch aus dem Zimmer und schlieſst die Thür. Etwaige Ritzen müssen vorher verstopft werden. Das Sublimat verdampft rasch auf dem Kohlenfeuer, und das Zimmer bleibt den Dämpfen drei bis vier Stunden ausgesetzt. Dann wird die Thüre geöffnet, und man macht vorsichtig, während man sich ein Tuch vor den Mund und die Nase hält, die Fenster auf. Die Thür wird sofort wieder geschlossen und das Zimmer einige Stunden durch Öffnen der Fenster gelüftet. Darauf verschlieſst man von neuem und nimmt jetzt, um das noch vorhandene Quecksilber unschädlich zu machen, die bekannte Räucherung durch Verdampfen von Schwefel vor. Bei diesem Verfahren ist nie ein Nachteil beobachtet worden".

Hierzu bemerkt der Vf. folgendes:

Dafs der Dampf des Mercurichlorides (des Sublimates) in die Poren der Wände, Decke und Dielen eindringt und sich hier in Form kleinster mikroskopischer Krystalle ansetzt, wird man zugestehen, dafs aber diese Krystalle durch Schwefeldampf und auch Schwefligsäuredampf keine oder höchstens eine oberflächliche Zersetzung, resp. eine minimale Überführung in Sulfid erfahren, läfst sich durch das Experiment leicht nachweisen.

In einen hölzernen Kasten wurden Sublimatdämpfe, später Schwefeldämpfe geleitet, auch etwas Schwefel abgebrannt, aber das Wasser, womit der Kasten am folgenden Tage ausgespült wurde, und welches zu diesem Zwecke mit Weingeist versetzt war, enthielt eine reichliche Menge Mercurichlorid. Mit Schwefelräucherung sind die Mercurisalzatome nicht völlig zu beseitigen oder ganz unschädlich zu machen. Dies steht fest und ist chemisch und physikalisch erklärlich.

Welche traurige Folgen das Atmen und Leben in einer Luft in Räumen, welchen Merkurisalzatome anhängen, mit sich bringen, will Vf. nur durch zwei Beispiele illustrieren, denn die Gefahren der Gesundheit durch Mercurialluft sind ja allgemein gekannt. Das Beispiel, welches er zunächst anführt, dürfte besonders für jene empfohlene Desinfektionsmethode ein völlig absprechendes sein.

Ein Apothekenbesitzer Z. sendete an den Vf. einen Brief, in welchem er ihm seine seit ein paar Jahren eingetretenen Körperleiden, welche trotz aller ärztlichen Mühe nicht weichen wollten, mitteilte und beschrieb. Sein Zahnfleisch zeigte enorm livides Aussehen, die Zähne hatten ihren Halt verloren, sie wackelten und fielen nach und nach von selbst aus der Zahnhöhle, die Kopfhaare gingen ebenfalls verloren etc. etc. Hr. Z. fühlte ferner eine eigentümliche Magenschwäche, Asthenie und Arrhostie. Aus allen diesen Angaben erkannte Vf. die Symptome einer chronischen Quecksilbervergiftung, da er eine solche in seinem 24. Lebensjahre sogar selbst durchlebt hatte.

Der Rat, welchen er Hrn. Z. brieflich gab, ging dahin, zunächst die Ursachen der Vergiftung zu erforschen und zu beseitigen, alle Räume der Apotheke und des Wohn- und Schlafzimmers zu durchsuchen, selbst die Dielen aufzureifsen, den Schutt unter denselben teils chemisch, teils optisch zu durchforschen, ob irgendwo ein mercurieller Hintergrund vorhanden sei.

(Schlufs folgt.)

Inhalt: André, G., Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf Chloroform 306. — Beyer, C., Einwirkung von Aceton auf Anilin 311. — Bonnier, G., Wärmeentwicklung bei der Vegetation 313. — Bouchardat, G., und J. Lafont, Bildung eines vom Terpentinöle derivierenden einatomigen Alkohols 312. — Chittenden, R. H., und H. E. Smith, Wirkung des Speichels 314. — Engler, C., und P. Riehm, Einwirkung von Aceton auf Anilin 311. — De Forcrand, Verbindung des Methylalkohols mit Kupfersulfat 305. — Fries, H. H., Einwirkung von Naphtylamin auf Cyanurchlorid 310. — Goldschmiedt, G., Einwirkung von Natrium auf Bromsubstitutionsprodukte des Benzols 310. — Hager, H., Desinfektion infizierter Körper 319. — Heu, Zusammensetzung desselben 316. — Hötte, B., Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organ. Säuren 311. — Letts, E. A., und N. Collie, Darst. des Zinntetraäthyls 306. — Leo, Schicksal des Pepsins und Trypsins im Organismus 315. — Lextreit, Einwirkung von Pikrinsäure auf Terebenthen und Thymol 312. — Masson, O., Diäthylensulfidmethylensalze 309; Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden 309. — Merck, E., Spartein 312. — Michael, A., u. G. M. Palmer, Resacetophenon 311. — Michael, A., und J. F. Wing, Einwirkung von Alkyljodiden auf Amidosäuren 311. — Milone, Salicylsaure Salze 311. — Paul, L. G., Identität gemischter Oxaläther 305. — Pettenkofer, Gesundheitsschädlichkeit hefetrüber Biere 315. — Pfitzinger, W., Chinolinderivate aus Isatinsäure 308. — Purdie, T., Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther 305. — Raiman, E., Fett der Kochenille 307. — Reinke, J., Krystallisierbarkeit des Xanthophylls 313. — Schröder, W., Ernährung 8—15jähriger Kinder 314. — Senier, A., Geschichte des Cyanurchlorides 310. — Simanowsky, N. P., Hefetrübe Biere 315. — Snape, H. L., Aromatische Cyanate und Carbamate 312. — Späth, F., Welche Temperaturen sind beim Genusse warmer Speisen und Getränke zulässig? 314. — Uffelmann, J., Oxydation des Ammoniaks im Wasser und Boden 312. — Vincent, C., und Chappuis, Einwirkung von Alkylchloriden auf Ammoniak 306. — Weddige, A., Polymeres Trichloracetonitril 308. — Willgerodt, C., Tetrachlorthiophentetrachlorid 309.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Ein junger Chemiker,

mit bestem Zeugnifs zum Dr. phil. promoviert, sucht in einem Fabrik- oder anderen Laboratorium passende Anfangsstellung.

Gef. Offerten unter H. 2885 an Haasenstein & Vogler, Hamburg.

Beilagen

finden prompte und **wirksamste** Verbreitung durch **Chemisches Central-Blatt** und **Repertorium der analytischen Chemie** unter **billigster** Berechnung. Jede gewünschte Auskunft erteilt bereitwilligst die **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Mai 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Wilhelm Fossek, *Über Oxyphosphinsäuren.* II. In einer früheren Mitteilung (**85.** 88) hat der Vf. für die Oxyphosphinsäuren die Strukturformel $R-C(OH)H-P{<}^{(OH)_2}_{O}$ aufgestellt.

Die weiteren Untersuchungen, die er in dieser Säurereihe vornahm, bestätigen vollends diese Konstitution und lassen auch erkennen, dafs dieser Reaktion von Phosphortrichlorid auf Aldehyde ein ziemlich allgemeiner Charakter zukommt. Es geben, wie durch die vorliegende Abhandlung gezeigt wird, nicht nur die Aldehyde der Fettsäuren, sondern auch Benzaldehyd und Phenanthrenchinon bei der Behandlung mit Trichlorphosphor und Wasser die entsprechenden Oxyphosphinsäuren. Aber auch anderen, die Carboxylgruppe enthaltenden Körpern, wie den Ketonen und Säureamiden, kommt, wie aus der Litteratur zu entnehmen ist, die Fähigkeit zu, durch Einwirkung von Chlorphosphor und Wasser, phosphorhaltige Säuren zu liefern, welche mit den Oxyphosphinsäuren in nächstem Zusammenhange stehen. So erhielt Michaelis (Ber. Chem. Ges. **18.** 898) durch Einwirkung von Trichlorphosphor und Aluminiumchlorid auf Aceton ein Produkt (Diacetonphosphorchlorür, $C_6H_{10}O_2PCl$), welches bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in eine phosphorhaltige Säure, die Diacetonphosphinsäure, $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$, übergeht. Obgleich diese Säure den Oxyphosphinsäuren nicht ganz analog konstituiert ist, sie enthält nach Michaelis eingehenden Untersuchungen ein aus zwei Molekülen kondensiertes Acetonmolekül und den Phosphor nicht am C des Carbonyls, sondern an eine CH-Gruppe gebunden:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2-CH \\ | \\ CH_3-CO-CH-PO(OH)_2 \end{array}$$

, so ist sie doch wie die Oxyphosphinsäuren ein Derivat der unsymmetrischen phosphorigen Säure und in ihren Eigenschaften diesen auffallend ähnlich. Sie ist, wie die Oxyphosphinsäuren, zweibasisch, durch Salpetersäure äufserst schwer oxydierbar und giebt, wie diese, ein neutrales Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als im warmen.

Ganz analog aber den Oxyphosphinsäuren, resp. den Monochlorphosphinsäuren (s. u.), sind in ihrer Zusammensetzung jene phosphorhaltigen Verbindungen, welche bei der Behandlung der durch die Einwirkung von Pentachlorphosphor auf phenylsubstituierte Säureamide entstandenen Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser, aus letzterem auskrystallisieren. Die Entstehung dieser phosphorhaltigen Derivate der Säureamide wurde von Wallach (Ber. Chem. Ges. **8.** 304) zuerst beobachtet. Claus (Ber. Chem. Ges. **14.** 2373) hat sich dann mit ihrer Untersuchung weiter befafst und sie als zweibasische Säuren von der Konstitution $R-CClN(C_6H_5)_2-PO(OH)_2$ erkannt. Beide Forscher schreiben ihre Entstehung einer sekundären Reaktion des abgespalteten Phosphoroxychlorides auf das Säureamid zu. Da aber bei der Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Säureamide auch Phosphortrichlorid in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht, dürfte vielleicht dieses diese Reaktion hervorbringen. Versuche darüber sind im Gange.

Der Vf. beschreibt in seiner Abhandlung das Verhalten folgender Verbindungen.

Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure, $C_4H_9—CClH—P\langle^{Cl_2}_{O}$, wasserhelles, nicht dickflüssiges Öl, Siedep. 106—109° bei 12 mm Druck; giebt beim Lösen in absolutem Alkohol den neutralen Ester der Monochloramylphosphinsäure, $C_4H_9—CClH—P\langle^{(OC_2H_5)_2}_{O}$, welche in nahem Zusammenhange mit der von CLAUS aus Diphenylacetamid erhaltenen Säure, $R—CCl(C_6H_5)_2—PO_3H_2$, steht.

Durch Reduktion der Oxyisoamylphosphinsäure mit Jodwasserstoff wurde die Amylphosphinsäure von A. W. HOFMANN, $C_5H_{11}—P\langle^{(OH)_2}_{O}$, erhalten. Da diese nach HOFMANN direkt durch Oxydation der Phosphine mit Salpetersäure entsteht, so kann wohl über ihre Konstitution kein Zweifel sein. Wie in den Phosphinen, so steht auch in den Phosphinsäuren das Alkyl in direkter Bindung mit dem P, bezüglich der Gruppe $PO(OH)_2$. $P_5H_{11}—P\langle^{H}_{H} + 3O = C_5H_{11}—P\langle^{(OH)_2}_{O}$, durch die Überführung der Oxyphosphinsäuren in die Phosphinsäuren ist mithin ein direkter Beweis für die von dem Vf. angenommene Konstitution der Oxyphosphinsäuren erbracht:

$$R—C(OH)H—PO(OH)_2 + H_2 = R—CH_2—PO(OH_2) + H_2O.$$

In gleicher Weise und mit demselben Erfolge wie die Oxyisoamylphosphinsäure unterwarf der Vf. auch die Oxyisobutyrphosphinsäure der Reduktion mit Jodwasserstoff. Die dabei entstehende Isobutyrphosphinsäure stimmt bis auf den Schmelzpunkt mit der von A. W. HOFMANN beschriebenen überein.

Oxyönanthylphosphinsäure, $C_6H_{13}—C(OH)H—PO(OH_2)$, krystallisiert in sechsseitigen, biegsamen Täfelchen des monoklinen Systemes, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt (165 bis 185°) und giebt durch Reduktion mit Wasserstoff die entsprechende Önanthylphosphinsäure.

Oxypropylphosphinsäure, $C_2H_5—C(OH)H—PO(OH)_2$, aus Propionaldehyd, Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt; seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, Schmelzp. 162°; Krystallsystem monosymmetrisch.

Oxyäthylphosphinsäure, $CH_3—C(OH)H—PO(OH)_2$, in etwas abweichender Weise aus Acetaldehyd, Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt (vergl. Original); wurde als dicke Flüssigkeit erhalten, die durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure zu einer weißen Krystallmasse erstarrt, Schmelzp. 74—78°.

Oxybenzylphosphinsäure, $C_6H_5—C(OH)H—PO(OH)_2$, bildet, aus einer kochenden Lösung in Eisessig und Benzol abgeschieden, harte, zu Krusten vereinigte Krystalle, in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroleumäther.

Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure, $\begin{array}{l}C_6H_4—CO\\ |\quad\quad\ |\\ C_6H_4—C(OH)—PO(OH)_2\end{array}$, entsteht durch Lösen von Phenanthrenchinon in überschüssigem Trichlorphosphor, Kochen am Rückflußkühler und Eingießen in Wasser; Schmelzp. 125—128°; in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure mit rötlicher Farbe leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als anscheinend amorphe Haut zurück; wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in Phosphorsäure und Phenanthrenchinon gespalten:

$$\begin{array}{l}C_6H_4—CO\\ |\quad\quad\ |\\ C_6H_4—C(OH)—PO(OH)_2\end{array} + O = \begin{array}{l}C_6H_4—CO\\ |\quad\quad\ |\\ C_6H_4—CO\end{array} + PO(OH)_3.$$

Auch mit Bromwasser scheint die Oxydation glatt zu verlaufen, doch scheidet sich dabei ein gelber bromhaltiger Körper aus, der noch weiter untersucht werden soll.

Schließlich bemerkt der Vf., daß er auch über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anthrachinon und Benzochinon Versuche angestellt hat. Auf ersteres ist Phosphortrichlorid auch beim Erwärmen im Rohre auf 150° ohne Einwirkung geblieben, das letztere verwandelte sich unter einer äußerst heftigen Reaktion in das Chlorhydrochinon — dem Produkte, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chinon entsteht. (Monh. 7. 20—39.)

B. Tollens, *Untersuchungen über Raffinose oder Melitose aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptusmanna.* I. Einleitung und kurze Übersicht der Raffinosefrage, von

B. Tollens. II. Versuche mit Melasse- und Baumwollraffinose, von P. Rischbiet und B. Tollens. A. Raffinose aus Melasse; B. Raffinose aus Baumwollsamenmehl; C. Natriumverbindungen der Raffinose; D. Verhalten der Raffinose beim Oxydieren mit Salpetersäure; E. Inversion der Raffinose. Polarisation, Natur, Reduktionsvermögen der Inversionsprodukte; F. Bildung von Lävulinsäure aus Raffinose; G. mit Raffinose erhaltene Phenylhydrazinverbindung; H. Gärung der Raffinose (**86.** 35). — Über Melitose aus Eucalyptusmanna, von B. Tollens (**86.** 35). — Versuch, die Raffinose in Gemengen quantitativ zu bestimmen, von R. Creydt und B. Tollens. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **23.** 204—36; Lieb. Ann. **232.** 169—205.)

H. Perkin, *Über synthetische Bildung geschlossener Kohlenstoffketten.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 801—55.)

C. Willgerodt und **M. Ferko,** *Darstellung der Mononitroanisole und Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe.* H. Kolbe (**83.** 520) stellte Anisol und Phenetol dadurch dar, daſs er konzentrierte wässerige Lösungen von methyl-, resp. äthylschwefelsauren Alkalisalzen und Phenolnatrium entweder in einer mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Retorte erhitzte oder auch in einem Autoklaven unter Druck zur Umsetzung brachte. Er sprach jener Zeit die Vermutung aus, daſs sich auch das Nitranisol und Nitrophenetol nach derselben Methode gewinnen lassen werde.

Versuche in dieser Richtung wurden von Kauder (**83.** 521) angestellt; wenn dieselben ein fast negatives Resultat ergaben, so muſs der Grund darin gesucht werden, daſs nur mit den wässerigen Lösungen der zur Bildung der Äther nötigen Substanzen gearbeitet wurde.

Da sich mit der Nitrierung der Phenole ihr säureartiger Charakter steigert, so fesseln Nitrophenole die Alkalimetalle mehr, als die Phenole. Aus diesen Gründen folgt einmal, daſs die Bildung der Äther der Nitrophenole mit Hilfe von ätherschwefelsauren Alkalien schwieriger von statten gehen muſs, als die des einfachen Phenols; weiter folgt daraus aber auch, daſs die gewöhnlichen Phenoläther widerstandsfähiger gegen Wasser und Alkalien sein müssen, als die esterartigen Gebilde der Nitrophenole. Bei der Darstellung der letzteren muſsten somit jene Substanzen, die der Bildung der Ester hinderlich und ihrer Umsetzung förderlich sein konnten, gemieden werden.

Diese Betrachtungen veranlaſsten die Vff., die von Kolbe angeregten Versuche wieder aufzunehmen und die Alkalisalze der Nitrophenole auf die ätherschwefelsauren Salze in Gegenwart von Alkohol zur Einwirkung zu bringen.

Bei der Ausführung der Arbeiten verfuhren sie folgendermaſsen: Die Alkalisalze der Mononitrophenole wurden mit einem Überschusse ätherschwefelsauren Alkalis in Glasröhren eingefüllt und, nachdem das Gemenge mit Alkohol vollständig übergossen war, wurden die Röhren zugeschmolzen und im Explosionsofen erhitzt. Nach einer dreistündigen Einwirkung bei einer Temperatur von 150° wurden immer nur geringe Äthermengen gebildet, sobald aber die Temperatur auf 200° gesteigert wurde, konnte man die Alkalisalze der Nitrophenole vollständig zur Umsetzung bringen. Die Anwendung einer höheren Temperatur ist jedoch unratsam, weil der Röhreninhalt dadurch geschwärzt wird. Nach dem Öffnen der Röhren wurden die entstandenen Äther mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und durch Destillieren mit Wasserdämpfen gereinigt.

Das auf diesem Wege gewonnene p-Nitranisol und p-Nitrophenetol ist von auſserordentlicher Reinheit, und dies dürfte wohl der Grund dafür sein, daſs Vff. die Schmelzpunkte dieser Körper um einige Grade höher fanden, als dieselben bis jetzt beobachtet sind. Der Schmelzpunkt des p-Nitranisols wurde nicht bei 51, sondern bei 54°, der des p-Nitrophenetols nicht bei 57—58°, sondern genau bei 60° gefunden.

Das o-Nitranisol, sowie das o-Nitrophenetol wurden ölförmig erhalten.

Um die Temperatur festzustellen, bei der sich das p-Nitrophenetol in Gegenwart von Wasser umsetzt, wurde der Äther mit demselben in Röhren eingeschmolzen und auf 150° erhitzt. Nach einiger Zeit nahm das Wasser eine gelbgrüne Farbe an; ein groſser Teil des Äthers war aber noch unzersetzt geblieben. Röhren, die einer Temperatur von 200° ausgesetzt wurden, zersprangen.

Mit der Darstellung der α-Dinitrophenol- und Pikrinsäureäther nach dieser Methode sind Vff. beschäftigt. (Journ. pr. Chem. **33.** 152—53. Bonn.)

P. van Romburgh, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf das Benzamid und auf dessen Alkylderivate.* Rauchende Salpetersäure (1,5) übt auf Benzodimethylamin keine Einwirkung aus; trägt man aber letzteres (1 g) in kleinen Quantitäten in die zehnfache Gewichtsmenge absoluter Salpetersäure ein, gieſst dann das Reaktionsprodukt in Wasser und sättigt mit Natriumcarbonat, so erhält man nach dem Ausschütteln mit Äther ein bald zu Krystallen erstarrendes Öl, welche bei 60° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_4NO_2.CO.N.(CH_3)_2$ besitzen, entsprechend dem *Benzonitrodimethylamin.* Bei

der Einwirkung wasserfreier Salpetersäure auf Benzodiäthylamin bildet sich das entsprechende Nitrodiäthylamin, $C_6H_4.NO_2.CON(C_2H_5)_2$, welches ein nur schwer erstarrendes Öl vorstellt.

Benzomethylamin, $C_6H_5CO.N.CH_3.H$, erhält man beim Mischen von Benzoylchlorid mit einer Lösung von Methylamin in Wasser; der Schmelzpunkt liegt bei 78°. Die Verbindung wird von rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) nicht angegriffen. Wasserfreie Salpetersäure führt die Verbindung in das bei 170° schmelzende *Nitrobenzomethylamin* über. *Benzäthylamin*, $C_6H_5CO.NH.C_2H_5$, stellt man durch Agitieren einer wässerigen Lösung von Äthylamin mit Benzoylchlorid her und schmilzt bei 68—69°. Mit wasserfreier Salpetersäure scheint die Reaktion wie beim Methylbenzamid zu verlaufen. Benzamid zersetzt sich mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 unter Entwicklung von Stickstoffoxyd zu einem Gemenge der drei Nitrobenzoesäuren (der Schmelzpunkt desselben lag bei 126°). Wasserfreie Salpetersäure erzeugt eine heftige Reaktion, es entwickelt sich Stickoxyd und ebenfalls Nitrobenzoesäure. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 384 bis 392. Dez. 1885. Leiden.)

Guido Goldschmiedt, *Untersuchungen über das Papaverin.* 3. Abhandlung. Bereits in seiner zweiten Abhandlung über das Papaverin (**85**. 967) hat der Vf. eine neue basische Substanz erwähnt, welche als ein Oxydationsprodukt des Papaverins aufgefunden worden war. Dieses verhält sich zum Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, etwa wie der Äthylaldehyd zum Äthylwasserstoff, oder wie der Benzaldehyd zum Toluol, und da, wie aus der vorliegenden dritten Abhandlung hervorgeht, das Vorhandensein der Gruppe —COH in dem Molekül derselben in keiner Weise einem Zweifel unterliegen kann, so hat der Vf. für sie den Namen *Papaveraldin* gewählt, der gleichzeitig auf die Abstammung und die basische Natur dieses Körpers hinweisen soll. Der Vf. beschreibt zuerst die Einwirkung von Chamäleon auf Papaverin in schwefelsaurer Lösung in der Kälte, und zwar im Verhältnisse von 2 Tln. des ersteren zu 1 Tl. des letzteren. Hierbei entsteht als Hauptprodukt Papaveraldin, $C_{20}H_{21}NO_5$, und in geringen Mengen Dimethoxylcinchoninsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$; α-Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6$; Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$, Mekonin (?) $C_{10}H_{10}O_4$, Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, und Oxalsäure. Die bei Anwendung relativ größerer Mengen Permanganat in wässeriger kochender Lösung vorzugsweise sich bildende Papaverinsäure, $C_{16}H_{13}NO_7$, kommt unter den Oxydationsprodukten des Papaverins unter den obigen Verhältnissen nicht vor oder wenigstens in so geringen Spuren, daſs sie der Beobachtung entgehen muſste.

Das Papaveraldin ist, aus Alkohol krystallisiert, ein gelbliches Krystallpulver, Schmelzpunkt 210°, in Wasser, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich, in heiſsem Eisessig und nicht zu verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, in Alkohol, Petroleumäther, Äther, selbst in Siedehitze wenig löslich, etwas löslicher in Benzol, leicht löslich in Chloroform; giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne, feurig gelbrote Färbung. Die Zusammensetzung des Papaveraldins stimmt mit der des von Hesse im Opium aufgefundenen *Protopins* überein. Beide sind indes wahrscheinlich nicht identisch. Folgende Salze wurden dargestellt: das Chlorhydrat, das saure Sulfat, das Platindoppelchlorid und die Phenylhydrazinverbindung.

Die Dimethoxylcinchoninsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$, krystallisiert in schönen gelblichen Nadeln, giebt mit Salzsäure eine in feinen, gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisierte Verbindung und ein krystallisierendes Platindoppelchlorid. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Papaverin wurde das Jodhydrat einer Base erhalten, welche an Stelle der 4—OCH_3 im Papaverin 4—OH hat und welcher demnach die Formel $C_{16}H_{13}NO_4$ zukommt. Diese Base nennt der Vf. *Papaverolin.*

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Papaverin entstehen *Dimethylhomobrenzkatechin, Protokatechusäure* und *Methylamin.* Das erstgenannte ist identisch mit dem von Tiemann und Mendelsohn im Buchenholzkreosot aufgefundenen und auch aus Kreosol synthetisch dargestellten Dimethylhomobrenzkatechin; es giebt wie dieses bei der Oxydation mit Chamäleonlösung Veratrum- oder Dimethylprotokatechusäure.

Schlieſslich spricht der Vf. über die Struktur des Papaverins. (Monatsh. **6**. 954 bis 975. Wien. Barth's Laboratorium.)

P. C. Plugge, *Über die Gegenwart des Andromedotoxins in einigen Pflanzen aus der Familie der Ericaceen* (vergl. **84**. 36). Vf. wies das Alkaloid nach in der Andromeda Catesbaei (Walter), Andromeda calyculata L. und der Andromeda polifolia angustifolia L., teils in den Blättern, teils in den Blüten derselben. Dieser Nachweis gelang 1. mittels einiger charakteristischer Reaktionen gegen chemische Agenzien, besonders aber mittels der schönen roten Färbung, welche beim Erhitzen des Rückstandes eines Chloroformauszuges mit 25 prozentiger Phosphorsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure entsteht; alsdann auch durch die Färbung mit Salzsäure, welche von der vorhergehenden sich

nur wenig unterscheidet; 2. mittels der toxischen Wirkungen auf Tiere. Dem Vf. gelang es, das Alkaloid krystallisiert zu erhalten. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 422 bis 423.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. Müntz, *Über das Vorkommen der Elemente des Milchzuckers in den Pflanzen.* Der Milchzucker ist bis jetzt nur ausnahmsweise (Bouchardat, **72.** 55) in Pflanzen gefunden worden. Es scheint demnach, dafs die Herbivoren in der Laktationsperiode den Milchzucker durch eine Synthese erzeugen, welche wenig mit den Vorgängen im Tierkörper übereinstimmt, bei denen bekanntlich im allgemeinen die komplexeren Verbindungen des Pflanzenreiches in einfachere zurückgeführt werden. In der That ist das Molekül des Milchzuckers zusammengesetzter, als das der Glykose, welche sich nicht spalten läfst, während der Milchzucker unter dem Einflusse chemischer Agenzien in Galaktose und Glykose zerfällt. Die Galaktose giebt durch Oxydation Schleimsäure, die Glykose Saccharinsäure; die Galaktose verwandelt sich durch naszierenden Wasserstoff in Dulcit, die Glykose in Mannit. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis vermögen wir eine Umwandlung dieser beiden Zuckerarten ineinander weder zu begreifen, noch zu realisieren.

In den Pflanzen bildet sich eine der beiden Komposanten des Milchzuckers, die Glykose, in reicher Menge, sei es in natura, sei es als Stärke, Cellulose etc., welche ihrerseits wiederum in Glykose übergehen; man hat aber in den Vegetabilien bis jetzt weder Galaktose, noch einen Körper, aus welchem diese entstehen könnte, nachgewiesen. Wir müssen demnach annehmen, dafs der tierische Organismus erst derjenige Ort ist, in welchem die Bildung der Galaktose durch eine zur Zeit vollkommen unverständliche Synthese erfolgt.

Wenn wir nun aber doch in den Pflanzen durch weitere Forschung Galaktose in freiem oder gebundenem Zustand auffinden und dadurch konstatieren sollten, dafs die Elemente des Milchzuckers in der vegetabilischen Nahrung enthalten sind, werden wir dann behaupten dürfen, dafs der Milchzucker, den wir in der Milch der Säugetiere finden, direkt durch Verbindung von Glykose oder Galaktose innerhalb des tierischen Organismus gebildet wird? Diese Frage will der Vf. für jetzt noch unberührt lassen, sie gehört aber zu dem Plane der Arbeit, von der er hier den ersten Teil veröffentlicht.

Dafs Glykose in reichlicher Menge in den Pflanzen vorkommt, ist allbekannt. Was die Galaktose anbetrifft, so läfst sich diese leicht durch ihr spezifisches Rotationsvermögen (+ 80,9°), ihren Schmelzpunkt (167°), ihre Eigenschaften, bei der Oxydation Schleimsäure zu geben und durch einige andere Reaktionen charakterisieren. Der Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Substanzen vegetabilischen Ursprungs, welche Schleimsäure durch Einwirkung von Salpetersäure geben, Galaktose in ihren Spaltungsprodukten enthalten und zu diesem Zwecke hat er eine gröfsere Zahl von Gummiarten, Schleimstoffen und Proteïnkörpern untersucht; zu gleicher Zeit hat er festzustellen versucht, welcher Art die Diffusion dieser verschiedenen Substanzen innerhalb der Gewächse und besonders in dem zur Ernährung der Tiere dienenden Teile ist; auch hat er bestimmt, in welchen Mengen sie von den Herbivoren in der Lactationsperiode aufgenommen werden. Die zur Untersuchung dienenden Substanzen wurden isoliert und gereinigt, dann mehrere Stunden lang bei 100° mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt und aus den Spaltungsprodukten die zuckerartigen Substanzen extrahiert, welche man krystallisieren liefs. Der Vf. beginnt seine Studien mit den Gummiarten, welche eine durch chemische und physikalische Eigenschaften charakterisierte Familie bilden. Dasjenige Gummi, welches als Typus dienen kann, und welches am besten untersucht ist, ist das arabische Gummi, welches von Bäumen aus der Familie der Leguminosen stammt. Saccharifiziert man es in der Wärme durch verdünnte Schwefelsäure, so giebt es eine zuckerartige Substanz, welche Ähnlichkeit mit der Glykose hat und Arabinose genannt worden ist. Diese Arabinose des wahren arabischen Gummi wurde mit der Galaktose des Milchzuckers verglichen, wobei konstatiert werden konnte, dafs beide Körper dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen; beide haben das Rotationsvermögen: + 80,0° und den Schmelzpunkt 167°. Beide geben reichliche Mengen von Schleimsäure etc.

Die Galaktose und die Arabinose sind also indentisch und der Name der letzteren müfste demnach aufgegeben werden. Kiliani hat bereits diese Identität nachgewiesen (Ber. Chem. Ges. **11.** 2304); sie wurde aber von Claesson (dass. **14.** 1230) geleugnet.

Alle anderen käuflichen Gummiarten verschiedenen Ursprungs, sowie diejenigen, welche der Vf. von Früchten, von Baumstämmen sammelte oder aus sehr verschiedenen Pflanzenspezies extrahierte, haben stets bei der Spaltung durch Säure eine Galaktose ge-

geben, welche identisch mit der des Milchzuckers ist. Dieses gilt ebenso für die Schleimsubstanzen, welche durch ihr Aufquellen in Wasser charakterisiert sind. Auch sie geben stets Galaktose.

Endlich wurden die Pektinkörper in derselben Weise mit verdünnten Säuren gekocht und lieferten ebenfalls in gleicher Weise Galaktose.

In allen Fällen konnte die Galaktose in krystallisiertem Zustand erhalten und vollkommen gereinigt werden; ihre Extraktion allerdings ist mitunter sehr schwierig. In einigen Fällen mufste mehrere Jahre gewartet werden, bevor die Krystallisation eintrat, welche ja das einzige Mittel darbot, um den Körper aus dem komplexen Gemenge abzuscheiden.

Diese Untersuchungen zeigen, dafs die Elemente des Milchzuckers in reichlicher Menge in den Pflanzen existieren und dafs die Pflanzenstoffe, welche Galaktose liefern können, in reichlicher Menge und grofser Zahl vorhanden sind. (C. r. **102.** 624—27. [15.*] März.)

A. Müntz, *Über die Elemente des Milchzuckers in den Pflanzen.* Wie in dem vorstehenden Artikel gezeigt wurde, ist die Galaktose, welche sich unter den Spaltungsprodukten verschiedener vegetabilischer Substanzen, wie Gummi, Pektinkörper etc. findet, identisch mit der aus dem Milchzucker der Herbivoren. Hiernach schien es von Wichtigkeit, zu erforschen, wie grofs die Diffusion dieser Substanzen innerhalb der Pflanzen und besonders innerhalb derjenigen ist, welche als Nahrungsmittel dienen. Dieser Nachweis ist nicht leicht, insofern es schwierig ist, ein Pflanzenorgan zu finden, welches vollständig frei von derartigen Substanzen ist. In der That giebt es keinen Teil irgend einer Pflanze, welcher nicht Pektinkörper, Gummiarten oder Schleimsubstanzen enthält und sogar meist alle drei zugleich.

Diese Stoffe können isoliert und quantitativ bestimmt werden. Zwar ist eine Trennung der letzten beiden, wenn sie zugleich vorkommen, nicht möglich, aber da ihre Bedeutung für die vorliegende Frage dieselbe ist, so erwächst hieraus kein Nachteil. Die Pektinkörper lassen sich immer in Pektinsäure umwandeln und nach der Schlösing'schen Methode bestimmen. Die Gummi und Schleime werden durch Bleisubacetat und Alkohol aus ihren wässerigen Lösungen gefällt und können durch mehrmalige Wiederholung dieser Arbeit im Zustand genügender Reinheit gewonnen werden. Ihre spezifischen Eigenschaften sind dann leicht zu konstatieren. Am wichtigsten ist die Umwandlung in Schleimsäure durch Salpetersäure.

Die Chemiker, welche sich früher mit der Analyse von Pflanzen beschäftigt haben, gebrauchen die Ausdrücke Schleimsubstanz, Mucilage, Gummisubstanz und haben durch ihre verschiedenen Untersuchungen den Reichtum der Gewächse an derartigen Substanzen dargethan, allein jene Benennungen beziehen sich nicht auf gut definierte Körper und gelten im allgemeinen für alle Substanzen, welche mit Wasser eine dicke klebrige Auflösung geben. Es war deshalb nötig, neue Untersuchungen über die Diffusion der hier in Frage kommenden Substanzen und über die relativen Mengen derselben in den Gewächsen auszuführen. Der Vf. führt hier folgende an:

Der Weizensamen enthält ungefähr 0,5 p. c. Pektose, davon 0,2 p. c. in den Kleien, ferner 0,5—1 p. c. Gummi, welcher im Mehl und folglich auch im Brote enthalten ist. Im Roggen finden sich 0,7 p. c. Pektinkörper und 2,3 p. c. Gummi, in der Gerste 0,9 Pektinkörper und 2,8 Gummi. Von den Leguminosen enthalten einige hauptsächlich Pektinkörper, andere Gummi, die Bohnen zeigen einen Gehalt von 2—4 p. c. Pektinkörpern, welche in Form von Calciumpektat namentlich in der Schale enthalten sind. Andere Spezies dieser Familie, besonders die ölhaltigen, enthalten grofse Mengen einer Gummiart, welche der Vf. Galaktin genannt hat. In den Schalen dieser Samen (Luzerne, Klee) findet man bis 45 p. c. davon.

In den Früchten findet man im allgemeinen Pektose und mitunter reichliche Mengen Gummi, so z. B. in den Apfelsinen 0,8 Pektose und 0,5 Gummi, in den Pflaumen 0,5 Pektose, 1,2 Gummi, in den Trauben 0,6 Pektose und 0,4 Gummi.

Die Wurzeln und Knollen sind im allgemeinen reicher an Pektinkörpern, enthalten aber auch immer Gummi. Die Mohrrüben 1—2 p. c. Pektinkörper und 0,5 Gummi; die Zuckerrüben 0,5—1 p. c. Pektinkörper und 0,6 p. c. Gummi; die Topinambur 0,6 p. c. Pektinkörper und 0,5 p. c. Gummi; die Kartoffeln 0,6 p. c. Pektinkörper und 0,8 p. c. Gummi; die grünen Gemüse, besonders die aus Blättern bestehenden, enthalten Calciumpektat.

Was die Pflanzen betrifft, die hauptsächlich als Viehfutter dienen, so enthält die grüne Luzerne 0,8—1,3 p. c. Pektinkörper und 1—2 p. c. Gummi. Das Heu der Gramineen 1,1—4,5 Pektinkörper und 1—3 p. c. Gummi, das Getreidestroh 1—2 p. c. Pektinkörper und 0,5 p. c. Gummi; das Stroh der Leguminosen 1—6 p. c. Pektinkörper.

Die gegorenen Getränke enthalten immer Gummi; PASTEUR wies die Gegenwart im Wein nach. Der Apfelwein enthält 5 g, das Bier bis 10 g im Liter.

Bei allen Untersuchungen über die hier genannten Substanzen konnten die Pektinkörper immer in Pektinsäure umgewandelt werden, welche in allen Fällen identisch war. Die Gummiarten dagegen besitzen gewisse Verschiedenheiten und erweisen sich demnach als chemisch verschiedene Substanzen. Die einen sind linksdrehend (in den Früchten) und stehen dem arabischen Gummi nahe; die anderen (in den Leguminosen) drehen stark nach rechts. Das Gummi der Luzerne hat ein Drehungsvermögen von + 85°.

Auf Grund der obigen Bestimmungen läfst sich berechnen, welche Menge der Substanzen, die als die Elemente der Galaktose betrachtet werden können, von einer Milchkuh, welche eine bestimmte Menge Milch giebt, durch die Nahrung aufgenommen wird. Bei einem Versuch verzehrte eine Kuh 55 kg grüne Luzerne in 24 Stunden und gab 10 Liter Milch. Demnach enthielt die tägliche Nahrung 660 g Pektinkörper und 825 g Gummi, also im ganzen 1485 g Substanzen, welche Galaktose liefern. In 10 l Milch sind 500 g Milchzucker enthalten, äquivalent 250 g Galaktose. Eine Kuh, welche 15 kg Heu frifst, erhält immer noch im Mittel 750 g galaktogener Substanzen. Besteht das Tagesfutter aus 8 kg Heu, 35 kg Rüben und 3 kg Stroh, so enthält es 915 g Pektinkörper und Gummi.

Das Futter der Herbivoren enthält also reichliche Mengen von Stoffen, welche durch ihre Spaltung Galaktose liefern, und in allen Fällen, selbst in denen, wo es sich um eine aufserordentlich grofse Milchproduktion handelt, werden durch das Futter die Elemente des Milchzuckers mindestens in der gleichen Menge aufgenommen, wie dieser in der Milch enthalten ist.

Es ist indessen nicht möglich, eine genaue Bilanz zwischen der in Form von Gummi, Pektinkörpern etc. aufgenommenen Galaktose und der, welche sich im Milchzucker wiederfindet, aufzustellen. Denn man ist nicht imstande, genau die Ausbeute an Galaktose zu bestimmen, welche die verschiedenen Schleimkörper liefern. Die Spaltung derselben durch Schwefelsäure ist das Resultat einer sehr rohen Reaktion im Vergleich mit den subtileren Umwandlungen unter dem Einflufs der Agenzien des animalischen Lebens. Aber selbst unter den ungünstigen Bedingungen der chemischen Reaktion betrug die Menge der Galaktose, welche im krystallinischen Zustand erhalten wurde, häufig ein Drittel und mitunter sogar die Hälfte der in Untersuchung genommenen Substanz.

Weitere Untersuchungen müssen nun zeigen, ob die in den Pflanzen in Form verschiedener Verbindungen existierende Galaktose die einzige Quelle für die Galaktose des Milchzuckers ist, oder ob bei den Tieren während der Lactationsperiode dieser Zucker auch aus Materialien entstehen kann, deren Grundmolekül verschieden davon ist. (C. r. **102**. 681—84. [22.*] März.)

E. Holovotschiner, *Über Ptyalin und Labferment im menschlichen Harn.* Im menschlichen Harn (normalen) kommt nach den Versuchen des Vf.'s ein Ferment vor, das dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Ptyalin des Mundspeichels und das Pankreatin, nämlich Stärke in relativ grofsen Mengen in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Der Gehalt des Harnes an diesem Fermente ist grofsen Schwankungen unterworfen, welche mit der Nahrungsaufnahme in einem gewissen Zusammenhange stehen, und zwar derart, dafs unmittelbar nach der Nahrungszufuhr der Fermentgehalt im Harn sinkt, während 4—6 Stunden nach dem Essen derselbe im Harn vermehrt ist. Auch im Harn von Personen, welche an Magen- u. Darmkatarrh litten, fand sich dieses diastatische Ferment vor.

Des Weiteren konstatierte Vf., dafs der normale menschliche Harn die Eigenschaft besitzt, frische, nicht gekochte Milch zu koagulieren. Diese Fähigkeit ist auf ein Ferment zu beziehen, welches die Eigenschaften des Labfermentes besitzt. Der Gehalt des Harns an diesem Ferment unterliegt, wie beim Ptyalin, gewissen Schwankungen, und zwar ist der ca. 4—6 Stunden nach der Nahrungsaufnahme gelassene Harn am reichlichsten, der 1—2 Stunden nach dem Essen gelassene Harn am ärmsten an diesem labähnlichen Fermente. Auch der pathologische Harn enthält ein koagulierendes Ferment, jedoch von so unregelmäfsigem Charakter, dafs sich keine Schlüsse aus den angestellten Versuchen ziehen lassen. (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. **104**. 42—53.)

Stanislaus Zaleski, *Zur Pathologie der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) und zur Eisenfrage.* (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. **104**. 91—108.)

7. Analytische Chemie.

Felix Bellamy, *Neue Form des Urometers.* Zur Bestimmung des Harnstoffes nach der Knop'schen Methode benutzt der Vf. den in untenstehender Figur 1 abgebildeten Apparat. 2 ccm des zu untersuchenden Harns werden in eine gebogene Glasröhre gebracht, welche von einer Klammer so gehalten wird, daſs sie sich leicht in jede beliebige Lage bringen läſst. Die bromierte Lauge befindet sich in einer Bürette und kann, wie die Figur zeigt, durch entsprechende Neigung des Apparates tropfenweise oder im Strahle zum Ausfluſs gebracht werden. Hierdurch reguliert man die Zersetzung. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13.** 178—79.)

Maurice de Thierry, *Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* Dieser Apparat besteht, wie die nebenstehende Fig. 2 zeigt, aus zwei Teilen. Der eine ist eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Röhre von 10 ccm Inhalt, mit einem Hahne versehen und in die mitt-

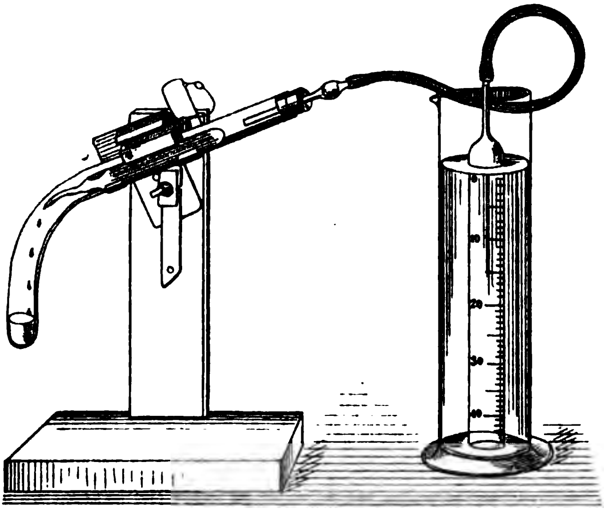


Fig. 1.

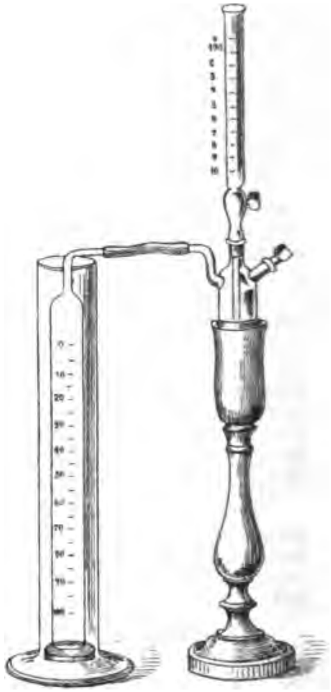


Fig. 2.

lere Öffnung eines Glasgefäſses eingeschliffen. Eine seitliche Öffnung des letzteren dient zum Eingieſsen des Reagens, und eine andere zur Ableitung des Gases, welches mittels eines Kautschukrohres in eine 100 ccm-Bürette eingeleitet werden kann.

Um das in einer wässerigen Lösung enthaltene Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, bringt man durch die seitliche Öffnung des Glasgefäſses eine kleine Menge fein zerriebenes Mangansuperoxyd, welches für mehrere Bestimmungen dienen kann. Dann verschlieſst man die Öffnung und gieſst in die graduierte Röhre eine bestimmte Menge, z. B. 10 ccm des zu untersuchenden Wasserstoffsuperoxydes, verbindet den Apparat mit der Bürette, welche zuvor mit soviel Wasser in dem Glascylinder umgossen ist, daſs dieses auf dem Nullpunkte steht, und öffnet den Hahn, bis eine gewisse Menge, z. B. 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd, ausgeflossen ist. Es beginnt sofort eine Sauerstoffentwicklung, welche durch gelindes Schütteln nach 2—3 Minuten beendigt ist. Hierauf hebt man die Bürette soweit aus dem Wasser, daſs das Wasserniveau innen und auſsen gleich steht und liest ab, wobei man zugleich die Temperatur und den Druck bestimmt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12.** 501—2.)

C. Blarez, *Notiz über die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* Der Vf. bemerkt mit Bezugnahme auf die vorstehende Mitteilung von Thierry, daſs er seit langer Zeit die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes mit Braunstein oder Bleisuperoxyd ausführt, doch benutzt er dazu keinen besonders konstruierten Apparat, sondern nimmt ein Urometer. Die entwickelte Sauerstoffmenge, nachdem sie auf das Volum des Wasserstoff-

superoxydes berechnet ist, muſs durch 2 dividiert werden, da sie bekanntlich zur Hälfte aus letzterem und zur Hälfte aus dem Reagens stammt. Zwar bleibt bei Anwendung von reinem Wasserstoffsuperoxyd der Braunstein unverändert, allein das käufliche, welches stets sauer ist, giebt mit Braunstein dieselbe Sauerstoffmenge, wie mit Bleisuperoxyd. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 185—86.)

K. Haushofer, *Beiträge zur mikroskopisch chemischen Analyse.* I. *Nachweis des Wolframs:* a. Calciumwolframat. b. Bariumwolframat. c. Ammoniumwolframat.

II. *Über die mikroskopischen Krystallformen einiger Oxalate:* a. Bariumoxalat. b. Bleioxalat. c. Calciumoxalat. d. Ceriumoxalat. e. Ferrooxalat. f. Kadmiumoxalat. g. Kobalt- und Nickeloxalat. h. Kupferoxalat. i. Manganooxalat. k. Silberoxalat. l. Strontiumoxalat. m. Zinkoxalat.

II. *Über einen kleinen Filtrierapparat.* An Stelle der von Streng kürzlich angegebenen Methode, um bei mikrochemischen Untersuchungen einen Niederschlag von einer Lösung zu trennen, empfiehlt Vf. folgenden nebenstehenden kleinen Apparat. Zwei kurze Glasröhren *a* und *b* von höchstens 3—4 mm lichter Weite und an einem Ende abgeschliffen sind in einer horizontalen Klammer k vertikal so über einander befestigt, daſs ihre abgeschliffenen Enden sich eben berühren. *a* ist an ihrem oberen Ende trichterförmig erweitert, an *b* sitzt eine Ansatzröhre *e*, welche schräg nach oben gerichtet ist, *d* ist ein Stöpsel zum Verschlieſsen der Röhre *b*. Beim Gebrauche wird zwischen die abgeschliffenen Enden der Glasröhren bei *c* ein angefeuchtetes Scheibchen Filtrierpapier gebracht, welches den Rand der Glasröhren um 1 mm überragt und hierauf die abgeschliffenen Enden durch die Klemmschraube *s* aneinander gepreſst. Sobald die zu filtrierende Flüssigkeit in die Röhre *a* gebracht worden ist, saugt man behutsam durch *e* aus Röhre *b* Luft aus; das Filtrat sammelt sich schnell über *d* und wird dort durch Öffnen des Verschlusses entleert. Der Niederschlag befindet sich auf dem Papierscheibchen und läſst sich leicht auf ein Objektglas bringen. (Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wissensch. **15**. 206—26; Ztschr. f. wissensch. Mikroskop. **2**. 422—27.)

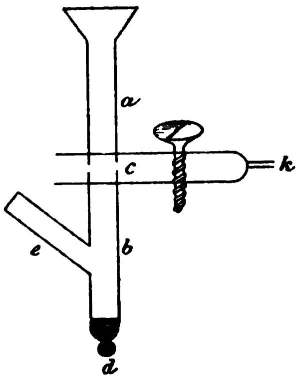


Fig. 3.

J. Wiborgh, *Neue kolorimetrische Schwefelprobe für Eisen.* Das Eisen wird in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst und die sich dabei entwickelnden Gase: Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff durch ein Stück Zeug geleitet, das mit einem Metallsalze imprägniert ist. Letzteres bildet durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein Schwefelmetall, welches dem Zeuge Farbe giebt. Die Intensität der Farbe giebt dann den Schwefelgehalt des Eisens an. Im Original findet sich eine ausführliche Entwicklung der Methode und eine Beschreibung des dazu nötigen Apparates. (B.- u. H.-Ztg. **45**. 112—14 und 123—25.)

Causse. *Zur Trennung der Halogene* empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren. Zu einer bei niedriger Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure bringt man Kupferdrehspäne, bis nach einigen Wochen die Flüssigkeit eine blaue Farbe angenommen hat, aber noch freie schweflige Säure vorhanden ist. Hat man nun die Alkaliverbindungen von Chlor, Brom, Jod in gemeinschaftlicher Lösung, so wird von vorbeschriebener Kupferlösung so lange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus weiſsem Kupferjodür, welches sich leicht auf einem Filter sammeln, auswaschen und zur Identifizierung des Jodes weiterhin verwenden läſst, während in dem Filtrat nach annähernder Neutralisation beim Kochen sich Bromkupfer abscheidet und das nunmehrige Filtrat zum Nachweise von Chlor in der bekannten Weise benutzt wird. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **12**. 391—92.)

Fred. A. Holton, *Einige neue qualitative Reaktionen. Die Trennung von Jod und Brom.* Dieselbe beruht darauf, daſs aus Alkalijodid in Gegenwart von Kaliumchromat und verdünnter Salpetersäure Jod frei gemacht wird, während das Bromid nicht zersetzt wird. $6\,NaJ + 2\,K_2CrO_4 + 16\,HNO_3 = Cr_2(NO_3)_6 + 6\,NaNO_3 + 4\,KNO_3 + 8\,H_2O + 6\,J$. 0,5 g der Substanz werden mit 15 ccm einer gesättigten Sodalösung gekocht und filtriert. Zu 1 ccm der Lösung fügt man verdünnte Salpetersäure (1,156) im geringen Überschuſs, dann zwei oder drei Tropfen Kaliumchromatlösung (8:100) und 1 ccm Schwefelkohlenstoff. Bei Gegenwart von Jod färbt sich letzterer violett; das Brom wird durch Hinzufügen von Chlorwasser zu der von Jod befreiten Flüssigkeit erkannt.

Nachweis von Chromsäure. Die oben beschriebene Reaktion kann auch zum Nachweis eines Chromats dienen. Man kocht die Lösung der zu prüfenden Substanz mit Soda, säuert mit Salzsäure an und fügt reines Kaliumjodid hinzu. Jod wird frei und kann durch Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden. Bei Gegenwart von Arseniaten, Antimoniaten, Stannaten und Chloraten wird die mit Soda erhaltene Lösung mit Essigsäure angesäuert, Bariumchlorid hinzugefügt, der Niederschlag gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure und Kaliumjodid geprüft. (Amer. Chem. Journ. **7.** 249—50. Landwirtsch. u. analyt. Laboratorium d. Cornell Universität Ithaca N.-Y.)

S. Bein, *Eine neue indirekte Fluorbestimmung.* Diese Methode beruht auf der Thatsache, dafs beim Behandeln eines Fluormetalls (z. B. des $CaFl_2$) mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kieselerde sich Siliciumtetrafluorid entwickelt, während das gebildete Wasser von der überschüssigen, konzentrierten Säure aufgenommen wird:

$$2CaFl_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 = SiFl_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O.$$

Leitet man nun dieses sich bildende Kieselfluor quantitativ in Wasser, so erhält man neben Kieselfluorwasserstoffsäure Kieselsäurehydrat:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = 2SiH_2Fl_6 + Si(OH)_4.$$

Wenn man nun durch eine Filtration das gallertartige Kieselsäurehydrat von der sauren Flüssigkeit trennt, so kann man aus der erhaltenen Kieselsäuremenge das Fluor, resp. seine Verbindung berechnen.

$$3SiFl_4 \text{ entsprechen } 1SiO_2$$

oder auch

$$6CaFl_2 \text{ entsprechen } 1SiO_2,$$

daher

$$6Fl_2 : SiO_2 = 12 \times 19{,}1 : 59{,}92.$$
$$\text{Gesamt-Fl} = SiO_2 \times 5{,}494.$$

Man hat also nur die erhaltene Kieselsäuremenge mit 5,494 zu multiplizieren, um die gesamte Menge an vorhandenem Fluor zu bekommen, oder mit 7,8 zu multiplizieren, um zur Menge des Fluorcalciums zu gelangen.

Eine der wichtigsten Bedingungen des Gelingens solcher Analysen ist stets das strikte Einhalten der betreffenden, oft mühsam ermittelten Kautelen. Die verwendete Substanz mufs zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben werden, ebenso der zu verwendende Quarzsand. Beide Substanzen müssen womöglich gebeutelt und nur vom feineren Teile zur Analyse verwendet werden. Unterläfst man dieses, so kann es vorkommen, dafs ein Teil des Fluormetalls unaufgeschlossen bleibt, und man daher zu niedrige Resultate erhält. Der Quarzsand mufs mit der Probe in einer Reibschale innig gemengt werden, da sonst der Fall eintreten könnte, dafs aufser Siciliumtetrafluorid auch Fluorwasserstoffgas in das Wasser geleitet würde, was ebenfalls niedrigere Resultate ergeben würde. Quarzsand soll in zwölf- bis sechzehnfacher Menge der Probe zur Verwendung kommen.

Der zur Analyse benutzte Apparat besteht aus einem Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Kork. Durch die mittlere Bohrung geht das Rohr einer Hahnpipette, welche mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Die eine seitliche Bohrung trägt ein Gaseinleitungsrohr, welches auf den Boden des Kölbchens leitet, und die andere ein Gasableitungsrohr, welches aufserhalb der Flasche zweimal rechtwinklig gebogen ist, so dafs sein langes Ende nach unten geht bis auf den Boden des Tisches. Dieser Schenkel ist erweitert und taucht in einen untergestellten hohen Fufscylinder, welcher mit Wasser gefüllt ist. Das Kölbchen steht in einem Ölbade mit Thermometer.

Die zur Zersetzung benutzte Schwefelsäure mufs ein spec. Gewicht von 1,85 haben, damit sie auch das bei der Reaktion im Zersetzungskolben sich bildende Wasser aufnehmen kann. Die Temperatur des Ölbades soll zwischen 160—170° liegen.

Die Ausführung eines solchen Versuchs ist eine recht einfache. Das gepulverte und gebeutelte Mineral wird aus einem Wägerohr in eine Reibschale hineingewogen. Die Menge der anzuwendenden Probe richtet sich nach dem etwaigen Fluorgehalte. Von den gewöhnlich im Handel vorkommenden Flufsspatpulvern, die einen Gehalt an $CaFl_2$ von 58—90 p. c. haben, genügen etwa 1—1,2 g Substanz, von anderen, wenig Fluor enthaltenden Mineralien mufs man oft das doppelte bis vierfache Quantum anwenden. Dies wird in der Reibschale mit ungefähr der zwölffachen Menge mehlig gepulvertem Quarzsand innig gemengt. Auf den lufttrocknen Kochkolben wird ein vom Röhrchen abgesprengter und an einem Steine zugeschliffener trockener Glastrichter aufgesetzt, durch den das Gemisch aus der Reibschale quantitativ durch Nachspülen mittels mehligem Quarzpulver in den Zersetzungskolben gebracht wird. Der Kolben wird hierauf auf das kalte Ölbad ge-

setzt, mit dem Stopfen luftdicht verschlossen und ca. 100 ccm erwähnter Schwefelsäure bei Absperrung des Hahnes in die Hahnpipette gegeben.

Nachdem alles richtig zusammengestellt ist, leitet man durch den Apparat einen langsamen Strom von Luft, welcher zuvor eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wird so geregelt, dafs in der Sekunde etwa zwei Bläschen die Flüssigkeit passieren. Währenddessen wird die Temperatur des Ölbades auf 165° gebracht.

Die Reaktion geht besser von statten, wenn man von Zeit zu Zeit den Kolben umschüttelt, sonst hat man sich um den Gang nicht weiter zu bekümmern. Nach dreistündigem Gange hat man noch ca. 25 ccm der Schwefelsäure nachfliefsen zu lassen, den Kolben gut zu schütteln und dann zu beobachten, ob die im Wasser des Gasableitungsrohres entstehenden Gasblasen noch Ringe von Kieselerdehydrat bilden. Sollte die deutliche Beobachtung der angesammelten Gallerte wegen nicht recht möglich sein, so kann man den Cylinder für einen Moment entfernen und die Röhre in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Reagenscylinder hineinbringen und dann beobachten. Entstehen keine Ausscheidungen von $Si(OH)_4$ selbst nach weiteren zehn Minuten Dauer der Reaktion, so ist letztere als beendet zu betrachten, da ja selbst die geringsten Spuren von Siliciumtetrafluorid durch den Luftstrom abgeleitet worden sind.

Der Cylinder wird nach gehörigem Abspülen der eintauchenden Röhre entfernt und die Gallerte von der sauren Flüssigkeit durch ein Filter abgesaugt und ausgewaschen, was bei Anwendung einer Saugvorichtung kaum fünf Minuten Zeit in Anspruch nimmt. Das Filter wird samt Niederschlag feucht im Platintiegel verbrannt. (Rep. anal. Chem. **6.** 169—75.)

Otto Schweissinger, *Zur Ausführung der Flammenreaktion auf Kalium und Natrium.* (Pharm. C.-H. **27.** 128—29.)

Paul Schoop, *Die Anwendung der spektroskopischen Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenindustrie.* Vf. empfiehlt die quantitative Spektralanalyse zur Bestimmung, resp. Erkennung der Stärke, als der Nuance eines beliebigen Farbstoffes und hat zu diesem Zwecke dem Apparate von Krüss in Hamburg eine einfachere Form gegeben. Das Instrument besteht aus einer Röhre mit Spalt, innerem Prisma und einem Fernrohre. Diese Bestandteile sind unter sich und mit dem Stativ fest verbunden. Das Fernrohr trägt eine Vorrichtung, welche das Abblenden beliebiger Spektralregionen gestattet mit gleichzeitiger Bestimmung des Ortes im Spektrum. Die Spalte zerfällt in eine obere bewegliche und eine untere festbleibende Spalthälfte. Unmittelbar vor der unteren Spalthälfte ist ein Gefäfs, dessen parallele Glasplatten 1 ccm Abstand haben, angebracht. In dasselbe wird die zu untersuchende Farblösung gebracht. In einiger Entfernung steht eine Petroleumlampe, welche als Lichtquelle dient. Die ganze Vorrichtung steht in einem schwarzen Kasten, welcher durch ein Tuch (nach der Art der photographischen Apparate) abgesperrt wird.

Durch ein Abflufsröhrchen mit Quetschhahn wird nun soviel Flüssigkeit abgelassen, bis im Spektrum der horizontale schwarze Streifen sich auf eine schwarze Linie reduziert hat. Man sieht zwei durch den Strich getrennte Spektren, das eine ist dasjenige der durch die gefärbte Flüssigkeit gedrungenen Lichtstrahlen, welches nun die Absorptionsbänder zeigt. Man sucht die Lage des Dunkelheitsmaximums im Absorptionsspektrum und blendet rechts und links die Spektren ab. Über der hellen Stelle des Petroleumlichtspektrums befindet sich die dunklere Stelle des Absorptionsspektrums. Durch Verengung der beweglichen Spalte kann man den Punkt herbeiführen, wo beide Stellen dieselbe Helligkeit haben. An einer Trommel, welche an der den Spalt verengenden Mikrometerschraube angebracht ist, kann der Betrag der Spaltbewegung, welcher zugleich das Mafs der noch vorhandenen Lichtintensität ist (die obere Spaltweite als Einheit genommen) abgelesen werden. Das Mittel aus einigen Ablesungen, welche binnen einer Minute bequem gemacht werden können, wird als Lichtstärke genommen. Hat man die Lichtstärke einer Normallösung einmal bestimmt für den betreffenden Farbstoff, so genügt die Lichtstärkebestimmung an derselben Stelle des Spektrums, um sofort die Konzentration der untersuchten Lösung nach der Formel $x = \frac{\log a}{\log b}$ zu berechnen, in welcher x die Anzahl der Milligramme der Lösung im Liter bedeutet; a die Lichtintensität nach dem Durchgange des Lichtes durch eine 1 cm dicke Schicht und b die Lichtintensität nach dem Durchgange einer x fach konzentrierten Lösung. Zu grofse Temperaturschwankungen sind bei diesen Bestimmungen zu vermeiden. Die geeignetste Konzentration der zu untersuchenden Lösung ist diejenige, bei welcher die noch übrigbleibende Lichtstärke 30—40 p. c. der ursprünglichen beträgt.

Abgesehen von der Gehaltsbestimmung von Farbstoffen läfst sich der Spektralapparat

noch in vielseitiger Weise verwenden, z. B. zur Konstatierung der Endreaktion bei allen Arten von Farbstoffbildungen (Grünoxydation mittels Chloranil, Fuchsinschmelze nach dem Arsensäure- und nach dem Nitrobenzolverfahren, Methylviolettdarstellung mit Kupferchlorid etc.). Ein durch Mischen zweier Fabrikationsprodukte herzustellendes Handelsprodukt wird mittels der neuen Bestimmungsweise schnell und genau verfertigt werden. In der analytischen Chemie findet der Apparat in vielen Fällen Anwendung zur Gehaltsbestimmung gefärbter Salze (KRÜSS, Titerstellung des Kaliumpermanganats auf spektralanalytischem Wege (Ber. Chem. Ges. **18**. 1580), oder von Verbindungen, welche mit geeigneten Reagenzien Färbungen bilden (z. B. Tannin mit Eisenoxydsalzen, Ferrocyankalium und Eisensalze). Es ist wohl zu erwarten, daſs der Spektralapparat mit der Zeit sich ebenso einbürgern wird, wie die WESTPHAL'sche Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, wobei aber die Anwendbarkeit eine ungleich mannigfaltigere sein wird. (Chem. Ind. **9**. 73—75. Dez. 1885. [Febr. 1886.] Innsbruck.)

8. Technische Chemie.

R. Engel, *Beobachtungen über eine Mitteilung von Joly „Über das Titrieren der Phosphorsäure mittels verschiedener Indikatoren.* (C. r. **102**. 431—33. [22.*] Febr.)

The Bowsilate Company in Albany, New-York, *Verarbeitung von Alkalisilikaten.* (Engl. Pat. 5553 vom 5. Mai 1885.) Einer klaren Wasserglaslösung von 26° B. wird eine Lösung von Kampher in Terpentinöl zugesetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade so stark eingedampft, daſs es nach dem Erkalten zu Pulver gemahlen werden kann. Dieses Pulver wird in Formen gebracht, in welchen es einem Druck von 2000 Pfd. auf den Quadratzoll bei einer Temperatur von etwa 15° C. ausgesetzt wird. Die geformten Gegenstände werden poliert und kommen dann 10 Stunden lang in ein Bad von Chlorammoniumlösung, wodurch der Eigenschaft, Effloreszenzen auszuscheiden, entgegen gewirkt werden soll. Der Mischung können auch Farbstoffe zugesetzt werden. (Chem. Ind. **9**. 51.)

C. Scheibler, *Zusammenstellung der vom P.-R. Nr. 25 001 bis 35 000 erteilten Patente für das deutsche Reich, welche für Zuckerindustrie von Interesse sind.* (SCHEIBLER's N. Z. **16**. 85—115.)

Alex. Müller, *Die Regelung und Kontrolle des Handels mit Kunst- und Mischbutter.* (Arch. Pharm. [3] **24**. 210—13.)

Binder, *Über die Natur des Manganbister.* Vf. stellte Versuche an, ob nicht, ähnlich, wie nach CAMILLE KÖCHLIN, viele Alkaloide sich mit oxydierenden Mitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure (aber nicht mit Bister) färben, auch aromatische Basen, wie Benzidin und Amidoazokörper, technisch verwertbare Farbstoffe liefern. Diese Erwartung bestätigte sich. Salzsaures Benzidin färbt sich bei der Oxydation mit Manganbister in der Kälte blau, jedoch haftet die Farbe der Faser wenig an. Wird die Oxydation bei steigender Temperatur vorgenommen, so verschwindet das Blau immer mehr, und schlieſslich wird eine braune Färbung erzeugt, die in der Nuance dem Manganbister ähnlich, dem Auge angenehmer als letzteres ist. Dieser braune Farbstoff ist auſserordentlich licht- und seifenecht; er widersteht in hohem Maſse der Einwirkung von Natriumdisulfit, wird jedoch durch Zinnchlorür zerstört. Von Amidoazokörpern scheinen nur die primären Ammoniakderivate auf Manganbister zu reagieren; ähnlich werden diese Farbstoffe auch durch Kaliumferricyanid, Kaliumdichromat oder durch Chlorate mittels Dämpfens oxydiert. Anilingelb (in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure) giebt einen Puce-Farbstoff, einen schöneren, diesem ähnlichen, liefert Chrysoidin: Vesuvin giebt holzfarbene Tönung. (Bull. Soc. Mulhouse d. Centralbl. f. Textilind. 1886. p. 33; Chem. Ind. **9**. 53—54.)

Kleine Mitteilungen.

Desinfektion infizierter Räume, von H. HAGER. (Schluſs aus vor. Nummer.) Dieser Mahnung wurde Folge geleistet, jedoch ohne Resultat, nirgends konnte Mercurielles aufgefunden werden. Endlich stellte sich nach vielem Hin- und Herschreiben heraus, daſs die hölzerne Treppe nach dem oberen Stockwerk vor Jahren dem Wurmfraſse verfallen war, und man sie zur Beseitigung dieses Übels mit einer Ölfarbe angestrichen hatte, welcher eine Portion Sublimat zugemischt war. Nachdem nun diese Treppe oder der Anstrich beseitigt worden war, kehrten allmählich normale Gesundheitsverhältnisse zurück.

Jene Portion Mercurichlorid der Ölfarbe beigemischt und nur der Treppe im Hause anhängend, zum Teil durch Ölfarbe gedeckt und in dieselbe eingeschlossen, genügte trotzdem, die Luft im Hause zu einer die Gesundheit untergrabenden umzuformen. Um diese Gefahr näher vorzuführen, hat Vf. vorerwähntes Erlebnis im Ergänzungsband der pharm. Praxis, S. 541, 541 ausführlich erzählt. Bei anderen Hausbewohnern traten die obenerwähntem Symptome in sehr geringem Maße und kaum merklich ein, der eine ist eben eupathischer für gewisse Einwirkungen als der andere. Die Vorsicht gebietet, von solchen Beobachtungen Notiz und daraus Belehrung zu entnehmen.

Der zweite Fall schließt sich dem vorhergehenden ziemlich scharf an, denn auch in diesem war der Raum mit mercurieller Luft kein dicht abgeschlossener.

Ein Gutsbesitzer hatte die Ratten in seinem Pferdestalle mit Sublimatbrötchen vergiftet und der Kutscher, ein sehr ordentlicher, kräftiger und gesunder Mensch, welcher im Stalle schlief, zeigte nach mehreren Wochen ein blasses Gesicht, Appetitlosigkeit und ermüdete durch Arbeit leicht. Der Arzt hatte ihm wiederholt Pomeranzenelixier verrordnet ohne Erfolg. Als Vf. den Gutsbesitzer eines Tages besuchte und mit ihm über den Kutscher zu sprechen kam, ließs er denselben vorführen. Dieser mußte seine Zunge zeigen, wobei Vf. bemerkte, daß der obere Rand des Zahnfleisches ein eigentümlich livides Aussehen darbot. Da er in seinem Leben, wie schon erwähnt, ein gleiches Leiden durchgemacht hatte, so erkannte er, in Erinnerung der Vergiftung der Ratten mit Sublimat, eine mercurielle Intoxikation. Es wurden nun die Bohlen im Pferdestalle aufgerissen, und da fanden sich einige 40 Überreste von Ratten. Es wurde dann die Bohlenunterlage durch reinen Sand ersetzt, die Wandlöcher mit Cement und Kalkanstrich geschlossen, und die Ursache der Intoxikation war beseitigt.

Hier war der Sublimat durch das Ammoniak des Pferdedüngers zum Teil in seiner Verdunstung gehindert, und dennoch, obgleich noch dazu die Stallthür den Tag über in der wärmeren Tageszeit offen stand, traten Symptome einer Intoxikation ein.

Diese Mitteilungen dürften genügen, den Sublimat als einen gefährlichen heimtückischen Gesundheitsverderber zu bezeichnen und nach anderen aber unschädlichen antizymotischen, antiseptischen und antimikrobiotischen Mitteln Umschau zu halten.

Diese Mittel sind Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petrolbenzin, Chloroform, Amylalkohol. Die billigsten unter diesen Mitteln sind Schwefelkohlenstoff, Petrolbenzin, Amylalkohol, von welchen 1 kg kaum 1 Mark kostet. Benzin bietet vorwiegend den Vorteil, auf den Wänden und den Zeugen keine Flecke zu hinterlassen. Schwefelkohlenstoff und Benzin verdampfen von der damit bespritzten Fläche in 1—2 Minuten, Amylalkohol unter Entwickelung eines sehr widrigen Geruches in 5—10 Minuten. Einfach ist es, eine Spritze (in Form einer Klystierspritze) mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff oder mit einem Gemisch beider Flüssigkeiten zu füllen und damit die eine oder zwei Wände zu bespritzen. Das Zimmer ist sofort zu verlassen und zu schließen. Nach Verlauf einer halben bis ganzen Stunde bespritzt man die noch nicht bespritzten Wände, später die Decke und dann auch den Fußboden. Besteht letzterer aus Dielen, welche durch Fugen oder Ritzen getrennt sind, so spritzt man auch in diese Fugen von der Flüssigkeit ein. Obgleich der Dampf dieser beiden Antimikrobiotika durch eine glimmende Cigarre nicht entzündet wird, so ist dennoch größte Vorsicht nötig; Licht, Flamme, glimmende Cigarre sind fern zu halten.

Am anderen Tage stellt man in die Mitte des Zimmers ein niedriges, weites Waschfaß, gefüllt mit 6—8 cm hoher Wasserschicht, setzt in die Mitte dieser letzteren eine thönerne große Schüssel und in diese Schüssel eine kleinere, 16—18 cm weite, durch Pressung hergestellte, blecherne, wie man sie für 10 Pfg. kauft, und giebt in die Blechschüssel 30—40—60 ccm Schwefelkohlenstoff, welcher 20 Proz. trockene (gewaschene) Schwefelblumen gelöst enthält. Die Flüssigkeit zündet man mittels eines Fidibus mit Schnelligkeit an und verläßt das Zimmer sofort, die Thür schließend. Den Tag über, an welchem die Schwefelräucherung stattfand, hält man das Zimmer geschlossen. In sehr großen Zimmern ist es gut, diese Räucherung zwei- bis dreimal vorzunehmen. Ist das Zimmer mehr denn doppelt so lang als breit, so wäre der Räucherungsakt in 2 Fässern auszuführen, indem man an jedem Ende des Zimmers ein Faß plaziert. Der Schwefelkohlenstoff flammt ruhig, und es bietet diese Räucherung keine Gefahr. Die Fenstergriffe sind mit langen Bindfadenstrippen zu versehen, deren Enden an dem Schlosse der Thür anhängen, so daß ein Herumreichen der Hand um die etwas geöffnete Thür genügt, die Fenster mit einem Zuge zu öffnen, ehe man das Zimmer am anderen Tage betritt.

Die Unkosten dieser Desinfektion erreichen etwa 1—1,50 Mark, und diese Desinfektion ist eine überaus sichere, ohne Nachteiliges für die Gesundheit zu hinterlassen.

Bereits im Jahre 1866 erkannte Vf. im Benzin (Petrolbenzin) ein Zerstörungsmittel des Infektionsstoffes der asiatischen Cholera, insofern in zwei Häusern seiner Nachbarschaft (Alte Jacobstraße, Berlin) nur die Leute von Cholera befallen wurden, welche den Abort des Hauses benutzten, aber nicht diejenigen, welchen Waterklosets zur Verfügung standen. In diesen beiden Häusern kam kein Cholerafall mehr vor, nachdem Vf. in die Aborte Quantitäten von etwa 50 ccm Benzin eingespritzt hatte. Ob im vorliegenden Falle nur Zufall oder eine Desinfektion

vorliegen mochte, ist eine Frage, welche er insofern für letzteren Punkt bejahend beantworten möchte, als Skabies mittels Benzin beseitigt und alle Mikrobien und Insekten dadurch getötet werden. Ein mit Tapeten ausgekleidetes Zimmer war z. B. mit einem Heere Wanzen belebt, und ein einmaliges Bespritzen der Tapetenwände mit Benzin genügte, die Wanzen total zu beseitigen. Benzin und auch Schwefelkohlenstoff haben sich stets als kräftige Zerstörungsmittel flüchtiger und nicht flüchtiger Ansteckungsstoffe erwiesen. Cholera, Typhus, Diphtheritis, Pest etc. haben bisher in Orten der Petroleumdistrikte nie Fuſs fassen können, worüber ja wiederholt Berichte geliefert wurden. Damit werden gute Fingerzeige gegeben, denen man Beachtung schenken sollte! (Ind.-Bl. **23.** 33—34.)

Über das Vorkommen von Schwefel auf der Insel Saba, von G. Lunge. In seinem Handbuche der Sodaindustrie (**2.** 69) hat der Vf. angeführt, daſs nach Kingzett auf der Insel Saba (einer der kleinen Antillen, Holland zugehörend) die „reichsten und zugänglichsten Schwefellager der Erde“ vorhanden sein sollen. Daſs diese Behauptung zum mindesten stark übertrieben sein müſste, hat sich wohl jeder sachkundige Leser seines Buches gesagt, da nachweislich so gut wie aller in Amerika verwendete Schwefel noch heute aus Sicilien kommt. Sichere weitere Nachrichten über dieses Schwefelvorkommen scheinen aber zu fehlen. Vf. teilt daher folgenden Bericht mit, welchen ihm Morton Liebschütz aus Buffalo über eine im August 1885 nach Saba gemachte Reise brieflich gegeben hat.

Es besteht keine regelmäſsige Dampfschifffahrt nach jener kleinen Insel; man erreicht sie von Newyork über St. Christoph, wohin Dampferverbindung führt, und von wo aus man die noch übrigen 35 Seemeilen in einem zu mietenden Schiffe zurücklegen muſs (fünf Stunden Fahrt bei gutem Winde). Saba besteht fast ganz aus einem Vulkan von 540 m Höhe; man kann nur mit einem kleinen Nachen anlanden, und der Strand, wenn man von einem solchen reden kann, ist mit gewaltigen, durch die Brandung polierten Basaltblöcken bedeckt. Man muſs 180 m fast senkrecht in die Höhe klettern, um ein kleines Dorf, Bottom genannt, zu erreichen. Es giebt dort keinen Bach und keine Quelle; das einzige süſse Wasser, welches man kennt, ist Regenwasser, das man von den Dächern in Zisternen sammelt.

Das Schwefellager befindet sich am Nordwestende der kleinen Insel und wird erst nach einem mehr als zweistündigen Marsche auf einem höchst bedenklichen Wege erreicht, den jedoch die daran gewöhnten kleinen Bergpferde des Landes ziemlich gut, freilich unter groſser Ermüdung des Reiters, wie treppauf und treppab, zurücklegen. Das Schwefellager befindet sich ungefähr 210 m über den Meeresspiegel; es hat eine Mächtigkeit von etwa 4,5—6 m und eine schwache Neigung gegen den Horizont.

Die bisher geschehene Ausbeutung ist ein entsetzlicher Raubbau. Man ist von der Klippe etwa 30 m in das Innere gedrungen, indem man von oben in Hufeisenform ausgrub und das Hangende immer nach Belieben nachstürzen lieſs. Von dem geförderten Gesteine, das natürlich unten abgeführt wurde, ist der weniger würdige Teil in Form einer Halde von 1,5 m Tiefe liegen geblieben. Eine Wiederaufnahme der Arbeiten würde mithin bedeutenden Kostenaufwand verursachen. Die Beschaffenheit des Hangenden läſst einen weiteren Tagebau nicht zu; man müſste Stollen treiben, wozu an einigen Punkten ein Anfang (bis zu 12 m) gemacht worden war. Die Gangart, in welcher der Schwefel eingebettet ist, ist ungemein hart und giebt mit dem Stahl des Steinhammers oft Funken. Die Oberfläche des Lagers ist in langsamer Verbrennung gewesen, und in den vorhandenen Stollen ist die schweflige Säure deutlich zu bemerken.

Der Gehalt des Gesteines an Schwefel ist an einigen Stellen sehr hoch, bis 93 p. c., im Mittel des gewinnbaren Teiles 45 p. c., was nicht übel wäre. Aber leider ist das Calcarone-Verfahren hier nicht anwendbar. Wenn man das Gestein in einer Schale erhitzt, so dekrepitiert es und der Schwefel schmilzt nur schwer, wobei er Gangart mit einschlieſst. Die ersten Förderer müssen dies erkannt haben, da ein von ihnen erbauter und noch bestehender Calcarone nie in Thätigkeit gewesen war und man mit groſsen Kosten die Behandlung durch Destillation versucht hatte. Das Ausbringen war aber so gering, und die Schwierigkeit dabei so groſs, daſs man die Förderung wieder einstellen muſste. Man erhielt nicht mehr als etwa 800 kg in 24 Stunden; dabei muſste die Kohle zu der Grube von den Landleuten auf dem Kopfe herbei getragen werden; Wasser war in der Umgebung der Grube sehr spärlich zu finden; wegen der Regenzeit und der Orkane kann man nur 4—5 Monate im Jahre arbeiten, und wegen der hohen Lage der Grube und der Abwesenheit eines Strandes oder dergl. war die Verladung in die Schiffe höchst beschwerlich.

Aus allen diesen Gründen kann auch jetzt nicht die Rede davon sein, daſs das Vorkommen von Saba trotz seines anscheinenden Reichtumes den sicilianischen Schwefelminen Konkurrenz machen könnte; die im Auftrage einer Unternehmung nach dort veranstaltete Entsendung hat daher ein negatives Ergebnis gehabt.

Interessant war es, wie deutlich man in den vorhandenen Stollen die langsame, freiwillige Verbrennung des Schwefels an der Luft wahrnehmen konnte; der Geruch nach Schwefligsäure gestattet es nur einige Augenblicke, sich darin aufzuhalten, was für eine künftige Förderung auf

diesem Wege höchst störend wäre. Die Wände müssen mit Schwefelsäure getränkt sein, da der herabfallende Staub auf der mit Schweifs bedeckten Hand heftigen Brennreiz hervorrief. (Pol. Journ. **259**. 43—45.)

Härtung von Gipsabgüssen, von M. Dennstedt. Von allen bisher vorgeschlagenen Konservierungsflüssigkeiten, um Gipsgüsse zu härten und abwaschbar zu machen, ist Barytwasser noch immer am meisten zu empfehlen. In der That beruhen auch die drei im Jahre 1877 vom Preufsischen Kultusministerium preisgekrönten Verfahren von Reissig, Leuchs und Filsinger (**77**. 656 und Dechend **79**. 79) auf der Anwendung dieser Flüssigkeit. Diese Methoden leiden jedoch hauptsächlich an dem Fehler, dafs beim Trocknen der getränkten Gegenstände die gesamte Baryt mit dem verdunsteten Wasser an die Oberfläche geführt und hier durch der Kohlensäure der Luft in Carbonat verwandelt wird in der Art, dafs sich nur eine ganz dünne Haut von in Wasser unlöslicher Materie bildet, die auch durch Wiederholen der Manipulation nicht verstärkt werden kann, weil die Poren der Gipsmasse durch das Carbonat verstopft wird und daher neue Flüssigkeitsmengen nicht mehr angenommen werden.

Die Anwendung heifser Barytlösungen, in welche man die Gegenstände eintaucht, liefert nach Angabe Leuchs', die Vf. bestätigen kann, ungleichmäfsige Härtung. Heifse, vollkommen gesättigte Barytlösung ist bisher nicht vorgeschlagen worden, sie ist aber unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln verwendbar und liefert sehr zufriedenstellende Resultate.

Bei Anwendung derselben hat man einmal zu verhindern, dafs sich beim Auftragen alsbald Barytkrystalle abscheiden; es geschieht dies dadurch, dafs man die Gegenstände vor dem Tränken auf ca. 60—80° erwärmt.

Hierdurch erreicht man gleichzeitig, dafs die aufgebrachte Lösung durch den äufseren Luftdruck bis zu erheblicher Tiefe eingeprefst wird. Beim Erkalten scheiden sich nunmehr innerhalb der Masse Barytkrystalle ab, die beim Trocknen nicht mehr an die Oberfläche geführt werden können, sondern im Innern zurückbleiben und hier entweder durch die Kohlensäure der Luft oder durch den Gips zu dem Ende zugesetzte Materien in unlösliche Verbindungen übergehen.

Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, dafs zum Aufbringen der Lösung gewöhnliche Pinsel und Schwämme nicht Verwendung finden können, da sie von der ätzenden Flüssigkeit augenblicklich zerstört werden; man wendet deshalb Pinsel aus Glasborsten an. Sie werden angefertigt, indem man die Borsten mit einem aus Wasserglas und Austernschalen bestehenden Kitt in Glasröhren einkittet. Eine Reihe dünnerer Pinsel wird in einem weiten Glasrohr vereinigt und mit demselben Kitt unter einander verbunden.

Die zur Hervorbringung gröfserer Härte dem Gips beizumengenden Substanzen sind entweder freie Kieselsäure oder solche Metallsalze, welche mit Baryt derartig in Reaktion treten, dafs sich neben einem unlöslichen Bariumsalz unlösliche Metalloxyde oder Hydroxyde abscheiden.

Bei Anwendung freier Kieselsäure wird dieselbe in staubförmigem Zustande dem Gips vor dem Formen beigemengt. Man kann die Menge derselben bis zu 50 Proz. steigern, ohne die Erstarrungsfähigkeit des Gipses wesentlich zu verringern. Die geformten und getrockneten Gegenstände werden auf ca. 60—70° erwärmt und nunmehr mit heifser, konzentrierter Barytlösung getränkt. An Stelle der freien Kieselsäure kann auch der in der Porzellanfabrikation angewandte, durch Pulverisieren gebrannten Quarzes dargestellte Glasursand vorteilhaft Verwendung finden. Unter dem Einflufs der atmosphärischen Kohlensäure tritt der Baryt mit dem Kieselsäureanhydrid in ähnlicher Weise zu einer harten Masse zusammen, wie im Mörtel der Kalk mit dem Sande.

Die oben erwähnten Metallsalze sind hauptsächlich Metallsulfate (Zn, Cd, Mg, Cu, Fe, Al, Cr, Co, Ni). Der Gips wird entweder mit verdünnten Lösungen dieser Salze angerührt, oder die geformten Gegenstände werden nach dem Trocknen damit getränkt, und endlich, nachdem sie wiederum vorsichtig getrocknet und dann auf 60—70° erwärmt sind, mit der heifsen Barytlösung behandelt. Durch einige der oben angeführten Salze wird gleichzeitig eine Färbung der Gegenstände hervorgerufen. Diese Färbung ist zwar nie ganz gleichmäfsig, kann jedoch vollkommen homogen erhalten werden, wenn man an Stelle des Bariumhydrates Kalk zur Verwendung bringt.

Das Arbeitsverfahren ist dann das umgekehrte. Man setzt dem Gips vor dem Anrühren gebrannten Kalk zu (bis zu 5 Proz.) oder rührt ihn besser mit Kalkmilch an und tränkt die geformten Gegenstände nach dem Trocknen mit den angeführten Metallsalzlösungen. (D. P.; Ber. Chem. Ges. **18**. 3314.)

Petroleumindustrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die erste Petroleumquelle, welche in Pennsylvanien erbohrt wurde, gelangte am 28. August 1859 zur Produktion, welche im ersten Jahre 82000 Barrels betrug. Im Jahre 1864 betrug dieselbe bereits 2116112 Barrels, stieg aber dann noch kontinuierlich und erreichte im Jahre 1874 eine Höhe von 11102.114 Barrels. Im letzten Decennium wurden folgende Mengen produziert:

1875	. . . .	8 978 749	Barrels
1876	. . . .	9 142 940	„
1877	. . . .	13 052 713	„
1878	. . . .	15 764 462	„
1879	. . . .	19 741 661	„
1880	. . . .	26 562 000	„
1881	. . . .	28 447 115	„
1882	. . . .	31 059 165	„
1883	. . . .	24 090 000	„
1884	. . . .	23 520 817	„
1885	(in den ersten 5 Monaten) .	8 563 749	„

Die Verbesserungen in der Raffinerie, die Leichtigkeit des Transportes und die geringen Kosten dieses Beleuchtungsstoffes überhaupt bewirkten aber auch eine enorme Steigerung des Verbrauches desselben, was aus folgenden Daten zu ersehen ist. Es betrug nämlich der Konsum an amerikanischem Petroleum im Jahre:

1875	. . . .	9 902 630	Barrels
1876	. . . .	9 967 963	„
1877	. . . .	12 122 350	„
1878	. . . .	13 750 000	„
1879	. . . .	16 036 000	„
1880	. . . .	15 765 800	„
1881	. . . .	20 240 120	„
1882	. . . .	22 094 300	„
1883	. . . .	21 967 000	„
1884	. . . .	24 053 902	„

Da sonach der Konsum schon im Jahre 1884 die Produktion überstiegen hat, so mufsten bereits in diesem Jahre zur Deckung desselben die Vorräte aus den früheren Jahren herangezogen werden; diese sollen bis dahin allerdings eine Höhe von 39 083 464 Barrels erreicht haben; da jedoch die Produktion seit dem Jahre 1882 kontinuierlich abnimmt, der Konsum aber noch fortwährend steigt, so ist zu gewärtigen, dafs, falls nicht neue reiche Quellen entdeckt werden sollten, diese Vorräte bald erschöpft sein werden und dann der Bedarf nicht mehr wird gedeckt werden können. (Österr. Ztschr. **34.** 225.)

Inhalt: Bein, S., Indirekte Fluorbestimmung 330. — Bellamy, F., Urometer 328. — Binder, Manganbister 332. — Blarez, C., Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes 328. — Bowsilate Company in Albany, New-York, Verarbeitung von Alkalisilikaten 332. — Causse, Trennung der Halogene 329. — Creydt, R., und B. Tollens, Bestimmung von Raffinose 323. — Dennstedt, M., Härten von Gipsabgüssen 335. — Engel, R., Titrieren der Phosphorsäure 332. — Fossek, W., Oxyphosphinsäuren 321. — Goldschmiedt, G., Papaverin 324. — Hager, H., Desinfektion 332. — Haushofer, K., mikroskopisch-chemische Analyse 329. — Holovotschiner, E., Ptyalin und Labferment im menschlichen Harn 327. — Holton, F. A., Qualitative Reaktion 329. — Lunge, E., Schwefel auf der Insel Saba 334. — Müller, A., Regelung und Kontrolle des Handels mit Butter 332. — Müntz, A., Elemente des Milchzuckers in den Pflanzen 325. 326. — Perkin, W. H., Bildung geschloss. Kohlenstoffketten 323. — Petroleumindustrie der Ver.-St. von Nordamerika 335. — Plugge, P. C., Andromedotoxin in Pflanzen 324. — Rischbiet, P., und B. Tollens, Raffinose oder Melitose aus Baumwollensamen; Melasse und Baumwollraffinose 323. — Scheibler, C., Patente für die Zuckerindustrie 332. — Schoop, P., Spektroskopische Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenind. 331. — Schweissinger, O., Ausführung der Flammenreaktion auf Kalium und Natrium 331. — De Thierry, M., Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes 328. — Tollens, B., Melitose aus Eucalyptusmanna 322; Raffinose oder Melitose 322. — Van Romburgh, P., Einwirk. von Salpetersäure auf d. Benzamid 323. — Wiborgh, J., Neue kolorimetr. Schwefelprobe für Eisen 329. — Willgerodt, C., und M. Ferko, Darst. der Mononitroanisole 323 — Zaleski, St., Pathologie der Zuckerharnruhr 327.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 18 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Mai 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Zur Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung.

Bei der Prüfung der von ASBÓTH (86. 161) vorgeschlagenen Methode der Salpetersäurebestimmung nach KJELDAHL fand ich, dafs sogar Substanzen, welche nach sechsstündigem Kochen mit Schwefelsäure nur rotbraun werden (wie z. B. Benzoesäure), binnen 30 Minuten eine hell blaugrüne Flüssigkeit liefern, wenn man sie mit 20 ccm Schwefelsäure, welche 20—25 p. c. P_2O_5 enthält, unter Zusatz von 0,5 wasserfreiem Cuprisulfat und 1 g metallischem Quecksilber kocht. Eine weitere Oxydation durch Kaliumpermanganat scheint nach meinen bisherigen Versuchen dann nicht mehr nötig zu sein. Allerdings mufs dann das Abdestillieren des Ammoniaks unter Zusatz von Schwefelkalium vorgenommen werden.

Hannover. Dr. CARL ARNOLD.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Albin Figuier, *Bildung von Salpetersäure und Cyanwasserstoffsäure bei der Verbrennung.* Bekannt ist die Bildung von Salpetersäure aus freiem Stickstoff und Sauerstoff, in unmittelbarer Nähe einer Wasserstoffflamme. CHEVREUL hat ferner die Gegenwart dieser Säure in den Verbrennungsprodukten, welche eine Öllampe liefert, nachgewiesen. Da sich hieran ein hygieinisches Interesse knüpft, so hat der Vf. weitere Untersuchungen angestellt. Der Apparat bestand in einem grofsen Porzellantrichter, welchen er über die Flamme stürzte, so dafs die Verbrennungsgase durch einen Aspirator abgesogen und zur Reaktion gebracht werden konnten; es wurde dabei zugleich auf Cyanverbindungen Rücksicht genommen. Die Untersuchung ist noch nicht vollständig beendigt. Für jetzt kann der Vf. folgendes mitteilen.

Es wurde Salpetersäure, resp. salpetrige Säure gefunden, bei der Verbrennung von Olivenöl, Terpentinöl, Fichtennadelöl, Äthylalkohol (hierbei auch Essigsäure und Ameisensäure, und in einem Falle, wo der Docht infolge Mangels an Alkohol teilweise verkohlt war, auch Cyanwasserstoffsäure). Nicht gereinigtes Leuchtgas gab beträchtliche Mengen Salpetersäure, weniger salpetrige Säure und keine Cyanwasserstoffsäure. Bei einem zweiten Versuche, in welchem man das Gas mit stark leuchtender Flamme brennen liefs, zeigten sich geringe Mengen Cyanwasserstoffsäure. Da letztere mitunter im Leuchtgase präexistiert, so kann ihre Gegenwart in einem solchen Falle entweder einer unvollkommenen Verbrennung in der Flamme oder einer direkten Verbindung von atmosphärischem Stick-

stoff mit freiem Kohlenstoff, wie er in der leuchtenden Flamme existiert, zugeschrieben werden. Folgende Versuche dienen zur Aufklärung dieser Frage.

Gereinigtes Leuchtgas wurde zuvor mehrmals durch mehrere mit Kali gefüllte Röhren, dann durch mit feuchtem Quecksilberoxyd imprägnierten Asbest und endlich durch eine Waschflasche geleitet, in welcher sich konzentrierte Kalilauge befand. Letztere Lösung diente als Kontrolle und wurde nach jedem Versuche geprüft. Sie war stets frei von jeder Spur Cyanwasserstoffsäure, doch weniger bestimmt, als im vorhergehenden Falle. Brannte das Gas ohne Flamme gegen ein mit Platinschwarz bedecktes Platinblech, welches zuvor mittels einer Spiritusflamme zur Rotglut erhitzt worden war, so zeigten sich Spuren von Salpetersäure, beträchtliche Mengen von salpetriger Säure und keine Cyanwasserstoffsäure. War das Platinblech dagegen durch eine Terpentinölflamme berufst worden, so fand sich unter den Verbrennungsprodukten weder salpetrige, noch Salpetersäure, wohl aber Cyanwasserstoffsäure. Wenn endlich das Gas mit Flamme gegen das berufste Platinblech brannte, so traten gröfsere Mengen Cyanwasserstoffsäure auf. Dieser Versuch war, wie die vorhergehenden, acht Stunden fortgesetzt und während dieser Zeit das Blech mehrmals frisch berufst worden, während man den Aspirator anhielt.

Diese Versuche scheinen zu beweisen, dafs, wenn die im Leuchtgase enthaltene Cyanwasserstoffsäure teilweise der Verbrennung innerhalb einer leuchtenden Flamme entschlüpfen kann, sie sich auch andererseits direkt aus freiem Kohlenstoff und atmosphärischem Stickstoff bilden kann.

Folgender Versuch zeigt dies noch deutlicher.

Reiner Wasserstoff wurde ohne Flamme gegen ein berufstes Platinblech verbrannt, wobei weder Salpetersäure, noch salpetrige Säure, wohl aber Ameisensäure, Essigsäure und Cyanwasserstoffsäure gebildet wurde. Diese Säuren, und besonders die letztere, scheinen sich also unter thermischen Bedingungen zu bilden, bei denen die beständigeren Verbindungen des Stickstoffes nicht entstehen. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13.** 374—76.)

A. Joly, *Über die Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure.* Diese hängen von dem Hydratationszustande der Säuren und von der Temperatur ab.

1. *Normales Hydrat.* Dasselbe schmilzt bei 70° rasch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer sirupdicken, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit; es löst sich in Wasser mit Wärmeentwicklung, und die Lösung fällt Silbernitrat nicht mehr, trübt sich aber damit nach kurzer Zeit und scheidet beim Erwärmen metallisches Silber aus. Die Lösung enthält keine Unterphosphorsäure mehr, sondern besitzt alle Eigenschaften der phosphorigen Säure; sie enthält aufserdem Phosphorsäure, denn nach der Neutralisation mit einer Base giebt Silbernitrat damit einen gelben Niederschlag, welcher rasch braun wird, infolge der Reduktion durch die phosphorige Säure.

Da die Unterphosphorsäure durch die Einwirkung der Wärme keine Gewichtsveränderung erleidet, so kann man annehmen, dafs sie sich in Metaphosphorsäure und in phosphorige Säure spaltet:

$$2\,PO_6H_2 = PO_6H + PO_6H_3,$$

oder auch in ein Gemenge von Pyrophosphorsäure und der noch unbekannten pyrophosphorigen Säure zerfällt:

$$2\,PO_6H_2 = PO_7H_2 + PO_5H_2.$$

Welches auch die Umwandlungsprodukte sein mögen, so geben diese in Berührung mit Wasser fast unmittelbar ein Gemenge von phosphoriger Säure und gewöhnlicher Phosphorsäure. Sättigt man dasselbe durch Natron sofort nach dem Auflösen bei Gegenwart von Orange und von Phenolphtaleïn, so verhält es sich nicht wie ein Gemenge einer einbasischen und einer mehrbasischen Säure, sondern nur wie eine mehrbasische Säure; Silbernitrat giebt sofort in der Salzlösung den für die Orthophosphorsäure charakteristischen gelben Niederschlag.

Die Sättigung von 2 Äq. Natron durch die gelösten Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure sofort nach der Lösung ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, welche fast derjenigen gleichkommt, die beim Sättigen der phosphorigen Säure und Phosphorsäure oder der Unterphosphorsäure selbst durch dieselbe Menge Alkali auftritt:

PO_6H_2	(gespalten)	+ 2 NaO	. .	+ 27,5 cal
PO_6H_2	„	+ 2 NaO	. .	+ 27,1
PO_8H_3	„	+ 2 NaO	. .	+ 27,1
PO_6H_3	„	+ 2 NaO	. .	+ 28,4 cal.

Die Metaphosphorsäure, welche man erhält, wenn man die Orthophosphorsäure in Rotglühhitze zersetzt, giebt nach THOMSEN beim Sättigen mit 2 Äq. Natron Zahlen

zwischen 16,5 und 26,7 cal, je nach der Länge der Zeit, welche nach der Lösung der Säure in Wasser verflossen ist.

Die Zahl +27,6 cal differiert sehr wenig von +27,75 cal, dem Mittelwerte der Neutralisationswärmen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure durch 2 Äq. Natron. Die Metaphosphorsäure, welche durch Spaltung der Unterphosphorsäure bei 70° entsteht, wandelt sich also sofort in Berührung mit Wasser in Orthophosphorsäure um.

Die Lösung der Unterphosphorsäure in Wasser (1 Äq. Säure in 8 l) wird beim Erwärmen ebenfalls gespalten und giebt eine Wärmeentwicklung von +6,1 cal. Zieht man von dieser Zahl die Hälfte der Lösungswärme der flüssigen phosphorigen Säure, welche nach THOMSEN 2,94 cal beträgt, ab, so erhält man die Lösungswärme der Metaphosphorsäure bei niederer Temperatur:

$$6{,}1\text{ cal} - 1{,}47\text{ cal} = 4{,}63\text{ cal}.$$

Die Lösungswärme dieser flüssigen Metaphosphorsäure in 300 H_2O_2 bei 15° würde also +9,3 cal betragen, was für die Reaktion:

$$PO_5.HO \text{ flüssig} + 2HO \text{ flüssig} = PO_5.3HO \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad +4{,}1 \text{ cal}$$

ergiebt.

Wenn sich phosphorige Säure bei der Schmelzung der Unterphosphorsäure gebildet hat, so wäre vorauszusehen, dafs bei allmählicher Steigerung der Temperatur über 100° die Zersetzungsprodukte der phosphorigen Säure entstehen müfsten, nämlich gasförmiger Phosphorwasserstoff und Orthophosphorsäure. Die Reaktion ist indessen durchaus verschieden von der, welche man bei Anwendung von freier phosphoriger Säure beobachtet. Diese schmilzt bei 70° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 180° sich ganz regelmäfsig in Phosphorsäure und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt, ohne dafs die Flüssigkeit aufhört, klar zu bleiben. Das Gemenge von Metaphosphorsäure und phosphoriger Säure dagegen trübt sich beim Erhitzen auf 120°, wobei Blasen von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas entweichen und innerhalb der Flüssigkeit ein orangegelber Niederschlag entsteht, welcher nach wenig Augenblicken die ganze Masse erfüllt. Dieser Niederschlag zeigt alle Eigenschaften des festen Phosphorwasserstoffes. Nimmt man ihn mit Wasser auf, so löst sich Phosphorsäure darin, welche nach der Neutralisation mit einer Base auf Zusatz von Silbernitrat einen weifsen Niederschlag giebt; dieser wird indessen bald braun, infolge der Reduktion von Silber durch eine kleine Menge unzersetzter phosphoriger Säure. Die in dem Säuregemenge vorhandene phosphorige Säure, welche bei wenig erhöhter Temperatur als wasserentziehende Substanz wirkt, zersetzt sich also durchaus anders, als wenn sie in freiem Zustande sich befindet, und man kann die beiden aufeinander folgenden Reaktionen der Spaltung der Unterphosphorsäure folgendermafsen formulieren:

$$2PO_6H_2 = PO_6H + PO_6H_3$$

oder auch:

$$2PO_6H_2 = PO_3H_2 + PO_5H_2$$

und

$$4PO_5H_2 = 3(PO_7.H_2) + PH_2.$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff spaltet sich bald in Phosphorwasserstoffgas und festen Phosphorwasserstoff.

Diese beiden aufeinander folgenden Zersetzungen, besonders die zweite, charakterisieren die Unterphosphorsäure scharf. Die krystallisierte Säure mit 4 Äq. Wasser, $PO_4.4HO$, zersetzt sich durchaus anders, was in einer späteren Mitteilung gezeigt werden soll. (C. r. **102**. 760—63. [29.*] März.)

Albin Figuier, *Neue Synthese der Cyanwasserstoffsäure.* Ein Gemenge von 1 Vol. Methan und 2 Vol. Stickstoff wird durch eine Ozonröhre geleitet und der Einwirkung des elektrischen Effluviums ausgesetzt. Die Reaktion erfolgt in dunkler Entladung und giebt Cyanammonium:

$$CH_4 + N_2 = CN.NH_4.$$

Die Bildung ist weniger vollkommen bei Anwendung des elektrischen Funkens; in diesem Falle entzieht sich ein Teil des Gases der Einwirkung des Stickstoffes, und das austretende Gas besitzt einen starken Geruch, welcher an den des Benzols erinnert. Man läfst das austretende gasförmige Produkt zuerst durch Kalilauge und dann durch Wasser gehen. Letztere nimmt einen ammoniakalischen Geruch an. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 314.)

Charles Fabre, *Über die Selenide des Kaliums und Natriums.* Durch Einwirkung

von Selenwasserstoffgas auf konzentrierte Alkalilösungen entstehen gut krystallisierte Selenide. Um diese Verbindungen im reinen Zustande zu erhalten, ist es durchaus nötig, bei Abschlufs der Luft zu arbeiten; dies gelingt sehr leicht, wenn man die Luft durch Stickstoff vertreibt, dessen Darstellung mit dem BERTHELOT'schen Apparate sehr leicht möglich ist. Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt, analysiert und beschrieben: krystallisiertes Natriumselenid, NaSe.16HO; Natriumselenide: NaSe.9HO, NaSe.4,5HO und NaSe; Kaliumselenide: KSe.19HO, KSe.14HO, KSe.9HO und KSe. (C. r. 102. 613—16. [15.*] März.)

R. Engel, *Über die Veränderungen der Löslichkeit gewisser Chloride bei Gegenwart von Salzsäure.* Hinreichend bekannt ist, dafs durch Salzsäure verschiedene Chloride aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden; allein das Gesetz, nach welchem diese Fällung erfolgt, ist noch unbekannt. Der Vf. hat die Veränderungen bestimmt, welche die Löslichkeit in Wasser von 0° durch Zusatz steigender Mengen von Salzsäure erleidet, und hierdurch ist er zur Aufstellung des folgenden Gesetzes gelangt.

Die Löslichkeit der Chloride, welche durch Salzsäure aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden, nimmt für jedes Äquivalent zugesetzter Salzsäure um ungefähr 1 Äq. Chlorid ab. Dieses Gesetz gilt, solange die Löslichkeit des Chlorides um nicht mehr als $^3/_4$ von derjenigen in reinem Wasser vermindert wird.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen der II. Rubrik Halbmoleküle oder Äquivalente (in mg) Chlorbarium, welche in 10 ccm Flüssigkeit enthalten sind; die III. Rubrik giebt die Äquivalente Salzsäure an. In der IV. Rubrik sind beide Zahlen addiert, und in der V. Rubrik sind die Dichten der analysierten Flüssigkeiten verzeichnet. Sie gestatten, die Löslichkeit des Bariumchlorides in einem gegebenen Gewichte Wasser bei Gegenwart eines bekannten Gewichtes Salzsäure zu berechnen. Alle diese Zahlen sind das Mittel von drei gut übereinstimmenden Versuchen. Die analysierten Flüssigkeiten standen dreimal 24 Stunden lang in schmelzendem Eise; sie enthielten stets einen Überschufs von Bariumchlorid und wurden durch einen langsamen kontinuierlichen Luftstrom in Bewegung erhalten.

I.	II.	III.	IV.	V.
	$BaCl_2$	HCl	Summe der Äquivalente	Dichten
I.	29,45	0	29,45	1250
II.	27,8	1,1	28,9	1242
III.	26,075	2,8	28,875	1228
IV.	23,4	5	28,4	1210
V.	14	14,36	28,36	1143
VI.	10,2	18,775	28,975	1118
VII.	6,67	22,75	29,42	1099,5
VIII.	2,74	32	34,74	1079
IX.	0,29	50,5	50,79	1088

Nimmt man die beiden letzten Versuche VIII. und IX. aus, bei welchen die Löslichkeit des Bariumchlorides um mehr als drei Viertel vermindert ist, so ist die Summe der Äquivalente von Chlorbarium und Salzsäure nahezu konstant und gleich der Zahl der Äquivalente Chlorbarium, welche sich in reinem Wasser von 0° lösen.

Gleichwohl ist dieses Gesetz nur annähernd richtig, denn wie man sieht, sind die Summen anfänglich kleiner und nehmen erst bei Zusatz von gröfseren Mengen Salzsäure wieder zu.

Die Chloride des Natriums, Ammoniums und Strontiums verhalten sich ebenso. Ihre Löslichkeitsverhältnisse bei Gegenwart steigender Mengen Salzsäure sind in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Löslichkeit des Chlornatriums bei Gegenwart von Salzsäure.

I.	II.	III.	IV.	V.
	NaCl (Mol.)	HCl	Summe der Äquivalente	Dichten
I.	53,5	1	54,5	1204,5
II.	52,2	1,85	54,05	1202,5
III.	48,5	5,1	53,6	1196
IV.	44,0	9,275	53,275	1185
V.	37,95	15,05	53,00	1172,5
VI.	23,5	30,75	54,25	1141
VII.	6,1	56,35	62,45	1119,5.

Löslichkeit des Chlorammoniums bei Gegenwart von Salzsäure.

I.	II. NH_4Cl (Mol.)	III. HCl	IV. Summe der Äquivalente	V. Dichten
I.	46,125	0	46,125	1076
II.	43,6	2,9	46,5	1069,5
III.	41,0	5,5	46,5	1070,5
IV.	39,15	7,85	47,00	1071,5
V.	36,45	10,85	47,30	1073
VI.	27,37	21,4	48,77	1078
VII.	10,875	53	63,875	1106
VIII.	8,8	61	69,8	1114.

Die Löslichkeit des Chlorammoniums nimmt etwas weniger ab, als die der anderen Chloride. Aus der obigen Tabelle ergiebt sich, daſs die in der IV. Rubrik verzeichneten Summen von Anfang herein keine Verminderung erleiden, sondern im Gegenteil etwas zunehmen. Das Strontiumchlorid, dessen Löslichkeit der des Natriumchlorids nahesteht, verhält sich ganz und gar wie letzteres, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt:

I.	II. $SrCl_2$ ($^1/_2$ mol.)	III. HCl	IV. Summe der Äquivalente	V. Dichten
I.	55	0	55	1334
II.	48,2	6,1	54,3	1304,5
III.	41,25	12,75	54,00	1269,5
IV.	30,6	23,3	53,9	1220.

(C. r. **102**. 619—21. [15.*] März.)

W. Crookes, *Über die Erde Y_α.* Unter den Erden des Samarskits, welche sich in den mittleren Fällungen konzentrieren, findet sich eine oder eine Gruppe von Erden, welche in den Röhren für *„strahlende Materie“* ein gut charakterisiertes Phosphoreszenzspektrum giebt, das von den zwei, die der Vf. bis jetzt beschrieben hat, verschieden ist. Der Vf. giebt im Originale die Lage der Banden an. Wenn die Erde hinreichend rein ist, so besitzt sie alle die Eigenschaften, welche Marignac für die von ihm Y_α genannte Erde anführt. Dies hat der Vf. durch direkte Vergleichung festgestellt, und zwar mit einer Probe, die er von Marignac selbst erhalten hat. Die beiden Erden besitzen dieselben chemischen Eigenschaften, und ihre Phosphoreszenzspektren sind auch identisch. Die betreffende Erde ist bis jetzt noch nicht benannt worden, weil Marignac nicht sicher behaupten kann, ob sie nicht vielleicht mit dem Mosandrin von Lawrence Smith identisch ist. Der Vf. hat von letzterem eine Probe Mosandrin erhalten. Dieselbe giebt aber ein Phosphoreszenzspektrum, welches zeigt, daſs diese Erde keine einheitliche Substanz ist und namentlich auch Yttererde enthält. (C. r. **102**. 646—47. [15.*] März.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über das Mosandrin von Lawrence Smith.* Durch Marvin in Louisville (Kentucky) hat der Verf. eine aus dem Laboratorium des verstorbenen Lawrence Smith stammende Erde erhalten, welche als unreines Mosandrin bezeichnet war. Dieses Produkt enthielt viel Didym und Samarium. Lawrence Smith hatte aber die Absorptionsspektren genau beobachtet und die Salze des Mosandrins als solche beschrieben, welche kein derartiges Spektrum geben. Es ist demnach evident, daſs die von Marvin übergebene Erde höchstens sehr unvollkommen gereinigtes Mosandrin sein konnte. Der Vf. hat dasselbe durch Ammoniak so gut als möglich gereinigt, wobei alles Didym und der gröſsere Teil des Samariums beseitigt wurde. Der Rückstand gab das elektrische Spektrum der Erde Y_α ziemlich glänzend; deshalb muſste zuerst angenommen werden, daſs das letztere vielleicht die von Lawrence Smith beschriebene Substanz sei. Inzwischen wurde der Vf. von Marignac darauf aufmerksam gemacht, daſs Lawrence Smith das Mosandrin als ein stark orangegelb gefärbtes Oxyd beschrieben hat, während die von Marignac dargestellte Erde Y_α nur sehr schwach gefärbt ist und im reinen Zustande wahrscheinlich weiſs sein wird. In der That ist die Erde, welche der Vf. aus dem rohen Mosandrin nach Beseitigung des Didyms und Samariums erhalten hat, dunkel orangegelb und giebt die Fluoreszenzen $Z\beta$ und $Z\alpha$ mit Vorherrschen der ersten. Hiernach und in Übereinstimmung mit der Ansicht von Marignac ist es sehr wahrscheinlich, daſs das Mosandrin von Lawrence Smith thatsächlich aus einem Gemenge von Y_α und Terbin besteht. (C. r. **102**. 647—48. [15.*] März.)

M. Hönig und **E. Zatzek,** *Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.* Nach GLÄSER (**85.** 521) soll unterschwefligsaures Natron in neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat in Siedehitze vollständig oxydiert werden, was im Widerspruche mit einer früheren Angabe der Vff. (**83.** 702) steht. Letztere haben sich deshalb veranlafst gesehen, ihre Versuche zu wiederholen und dabei gefunden, dafs auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber, wie GLÄSER angiebt, in neutraler Lösung vollständige Oxydation bewerkstelligt wird. Hiermit ist auch wohl der Satz, den MORAWSKI und STINGL (Journ. f. pr. Chem. **18.** 86) aufgestellt haben und welcher besagt, dafs bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydierbarer Körper unter Ausschlufs freier Mineralsäuren vollständige Oxydation stattfindet, unhaltbar geworden, denn er besitzt nicht nur für das unterschwefligsaure Natron, wie die Vff. nachgewiesen haben, sondern auch beispielsweise für das Glycerin und den Äthylalkohol, welche von den genannten Forschern in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen wurden, keine Anwendbarkeit. Für das Glycerin haben in jüngster Zeit R. BENEDIKT und R. ZSIGMONDY (**85.** 969) nachgewiesen, dafs nur in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Oxydation zu Oxalsäure bewirkt wird, und bezüglich des Alkohols wurde gelegentlich einer anderen Versuchsreihe wiederholt gefunden, dafs in neutraler Lösung neben Essigsäure Aldehyd in deutlich nachweisbarer Menge entsteht.

Ebensowenig können die Vff. der weiteren Behauptung von MORAWSKI und STINGL, dafs der bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehende Niederschlag stets der Formel $KH_8Mn_4O_{10}$ entspricht, beistimmen. Am einfachsten wird diese Annahme durch das Verhalten der Sulfide gegenüber übermangansaurem Kali widerlegt. Die Vff. haben früher schon gezeigt und neuerlich bestätigt gefunden, dafs dieselben thatsächlich in neutraler Lösung vollständig oxydiert werden, jedoch gelangen, je nach der Konzentration der Lösungen, verschiedene Mengen an Kaliumpermanganat zum Verbrauche. Dieselbe Menge von Sauerstoff wird also unter verschiedenen Bedingungen von verschieden grofsen Mengen übermangansauren Kalis geliefert, und es folgt logischer Weise daraus, dafs die hierbei entstehenden Manganite eine wechselnde Zusammensetzung haben müssen. Dieses wurde durch direkte Versuche bestätigt und namentlich auch festgestellt, dafs die Zusammensetzung der Niederschläge durch Waschen mit Wasser verändert wird. Die Analyse derselben bietet also kein Hilfsmittel dar, sich über ihre Konstitution einen zuverlässigen Aufschlufs zu verschaffen. (Monatsh. **7.** 48—52.)

G. Rousseau, *Über die Bildung und Dissociation der Manganate des Bariums und Strontiums.* Vor kurzem (S. 241) hat der Vf. gezeigt, dafs die Manganite des Bariums und Strontiums in Temperaturen über Glühhitze eine Dissociation erleiden, welche ihr Maximum zwischen 1000 und 1100° erreicht. Diese Grenze ist durch die Bildung eines Dimanganits, $2\,MnO_2.RO$, markiert, welches bei höherer Temperatur wieder zu Monomanganit, $MnO_2.RO$, wird.

Bei diesen Versuchen wurde die Orangerotglut nicht überschritten. Erhöht man aber die Temperatur bis zur Weifsglut, so verschwindet das Manganit $MnO_2.RO$ und verwandelt sich vollständig in Manganat. So wurde z. B. Strontiummanganat erhalten, indem man ein Gemenge von Strontiumchlorid und Strontian nebst einer kleinen Menge Magnesiumchlorid auf die betreffende Temperatur brachte. Bald aber dissociierte sich das Manganat wieder in Sauerstoff und Manganit, $MnO_2.SrO$, welches eine Krystallkrone an dem oberen Rande des Bades bildete. Steigert man jetzt die Temperatur bis zur hellen Weifsglut, so findet man nach 30—40 Minuten keine Spur von schwarzen Manganitkrystallen mehr. Die mit Wasser aufgenommene Masse hinterläfst nur einen blaugrünen Rückstand von Strontiummanganat, wenn man durch Regulierung des Luftstromes dafür gesorgt hatte, dafs eine stark oxydierende Flamme entstand.

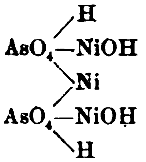
Die aufeinander folgenden Umwandlungen des Bariummanganats zeigen einen vollständigen Parallelismus mit denen des Strontiummanganats, bilden sich aber bei niedrigeren Temperaturen. (C. r. **102.** 616—18. [15.*] März.)

Coloriano, *Über die Bedingungen der Bildung der beiden krystallisierten Nickelarseniate und über ihre Molekularkonstitution.* FRIEDEL und SARASIN haben gezeigt, dafs das krystallisierte Trikupferphosphat, wenn es mit Wasser auf 100° erhitzt wird, in eine Verbindung übergeht, die in der Natur als Libethenit, $PO_4\langle^{Cu}_{CuOH}$, vorkommt, und andererseits das Trikupferarseniat beim Erhitzen mit Wasser, Olivenit, $AsO_4\langle^{Cu}_{CuOH}$, giebt. Letztere Verbindung ist aber weniger beständig, als der Libethenit. Da man kein krystallisiertes Nickelarseniat kennt, so hat der Vf. dreibasisches Nickelarseniat in einer geschlossenen Röhre erhitzt, um zu versuchen, ob es dadurch krystallinisch wird, oder ob vielleicht eine dem Libethenit ähnliche beständige Verbindung entsteht, oder endlich, ob

sich ein anderes Arseniat des Nickels oder ein Doppelarseniat des Nickels und Natriums bilden würde. Einige vorgängige Versuche ergaben, daſs, wenn man 5 ccm einer Nickelnitratlösung, welche 1 g Salz enthält, durch 5 ccm einer Trinatriumarseniatlösung, die 0,5 g Salz enthält, niederschlägt und 35 ccm Wasser zusetzt, eine Erhitzung von 6 Stunden auf 235 bis 260° nötig ist, um einen gut krystallisierten Körper zu erhalten, welcher indessen immer mit amorphem Arseniat gemischt ist; es war unmöglich, die ganze Substanzmenge zur Krystallisation zu bringen. Doch gelang es wegen der verschiedenen Dichte des krystallisierten und amorphen Produktes leicht, die Krystalle von dem amorphen Salze zu trennen. Ein Überschuſs von Nickelnitrat erleichtert die Krystallisation. Mit Nickelsulfat tritt dieselbe nicht ein.

Als der Vf. den amorphen Teil des Produktes von den Krystallen durch Säuren zu trennen versuchte, hatte er keinen Erfolg, denn beide sind in Säuren, selbst in Königswasser, sehr wenig löslich, von kaustischem Kali werden sie angegriffen, aber unvollständig. Die Analyse der Krystalle ergab die Formel $AsO_4{<}^{Ni}_{NiOH}$, welche ganz der des Olivenits entsprach. Die Krystalle sind hellgrüne, hexagonale Prismen, welche entweder isoliert oder zu zwei und drei vereinigt sind und häufig Sterne mit vier oder sechs Armen bilden. Sie sind sehr hart, werden von Säuren in der Kälte sehr schwer, von verdünnter Salzsäure dagegen beim Erhitzen auf 180° im geschlossenen Rohre leicht angegriffen.

Der Vf. versuchte hierauf, ob durch Einwirkung von Arsensäure auf Nickelcarbonat derselbe Körper gebildet wird, und erhielt ihn in der That nach sechsstündigem Erhitzen. Um ferner zu sehen, ob die Flüssigkeit, welche man durch Digestion von Arsensäure mit überschüssigem Nickelcarbonat erhält, ebenfalls das gleiche Resultat giebt, erhitzte er im geschlossenen Rohre 15 ccm dieser mit 35 ccm Wasser verdünnten Flüssigkeit sechs Stunden lang zwischen 225 und 240°. Unter diesen Bedingungen erhielt man zwei Sorten von Krystallen: die einen waren sehr feine, hellgrüne Nadeln, die anderen mehr dunkelgrüne, hexagonale Tafeln. Beide lieſsen sich leicht trennen; durch Erhitzen auf 240—265° erhielt man eine andere Verbindung in linsenförmigen Krystallen. Der Vf. hat nur die in hexagonalen Tafeln krystallisierenden genauer untersucht; sie werden durch Säuren und durch Kalilauge leichter angegriffen, als die vorigen, doch nicht so leicht, daſs man dieses Verhalten zur Analyse benutzen könnte. Um diese auszuführen, muſste das Salz mit Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, in einem geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt werden, wodurch es sich vollständig zersetzte. Die Analyse ergab dann die Formel $As_2O_5.3NiO.2H_2O$; das Wasser ist nicht in Form von Krystallwasser darin enthalten, weil es sich erst gegen 350° vollständig austreiben läſst. Der Vf. schlägt deshalb die Formel:



vor, welche anzeigt, daſs ein Teil der Hydroxyle mit dem Arsen, und der andere mit dem Nickel verbunden ist, was nicht überraschen darf, da bekanntlich eine Differenz in dem basischen Werte der drei in der Arsensäure enthaltenen Wasserstoffatome besteht. Das Salz bildet grüne hexagonale Tafeln, welche durch Kali und Säuren schwer angegriffen werden. Es wird von mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure bei 140° vollständig angegriffen. (Bull. Paris **45**. 240—44. 5. März.)

H. Bassett, *Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zinn.* Die Bildung von Zinnsulfat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinn erfolgt nur bei höherer Temperatur. Ein Zusatz von etwas Salpetersäure, welche den nötigen Sauerstoff liefert, erleichtert den Angriff und ist seit langer Zeit schon in der Manufaktur zur Herstellung von sogen. Metallmohr gebraucht, welchen man erzeugt, indem man durch das Säuregemenge die Oberfläche des Zinns löst und die darunter befindliche krystallinische Struktur bloslegt.

Ein Gemisch von 1 Volum Schwefelsäure, 2 Volum Salpetersäure und 3 Vol. Wasser ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Zinn in der Kälte. Ein massives Metallstück von 10 g Gewicht wird in wenig Stunden durch 50 ccm des Gemenges gelöst, wenn man das Gefäſs durch kaltes Wasser kühlt. Unter diesen Umständen entweichen auch keine roten Dämpfe, vielmehr findet nur eine ruhige Entwicklung von Stickoxydul statt. Die Lösung ist vollkommen klar, wenn man die Erwärmung derselben verhütet hat; in letzterem Falle ist sie opaleszent, und beim Erhitzen im Wasserbade wird sie nahezu fest und opak.

Gieſst man die Lösung, die noch etwas Salpetersäure enthält, in siedendes Wasser, so wird das Zinn als gelatinöse Metazinnsäure vollständig gefällt, welche nach dem Auswaschen mit Wasser im Wasserbade zu einer halbdurchsichtigen Masse eintrocknet. Versuche, diese Reaktion für die Analyse von zinnhaltigen Legierungen nutzbar zu machen, haben ein ungenügendes Resultat gegeben, da bei Gegenwart gewisser Metalle ein Teil

des Zinns ungefällt bleibt, während andere Metalle wiederum in mehr oder weniger großen Mengen mit in den Niederschlag eingehen. (Chem. N. **53**. 172.)

J. H. Gladstone, *Über das Wachsen des Fadensilbers.* Es ist seit langer Zeit bekannt, daſs, wenn man ein Stück metallisches Kupfer in eine Lösung von Silbernitrat legt, das Silber sich in Krystallform abscheidet und dabei mitunter farnähnliche Blätter oder übereinander gesetzte hexagonale Täfelchen bildet. Andererseits ist schon vor langer Zeit (1872) von dem Vf. und Tribe beobachtet worden, daſs, wenn man die Silberlösung nicht durch metallisches Kupfer, sondern durch Kupferoxydul reduziert, das Silber sich fadenförmig abscheidet. Diese Beobachtung ist zum ersten Male in dem Berichte der British Association vom Jahre 1872 beschrieben worden, wobei bemerkt wurde, daſs dieselben Formen sich auch beim gediegenen Silber finden. Neuerliche Beobachtungen haben gezeigt, daſs der eigentümliche Charakter und die Schnelligkeit der Bildung dieser Faden wesentlich von der Konzentration der Silberlösung und dem Zustande des Kupferoxyduls abhängt. Kupferoxydulhydrat zersetzt eine zweiprozentige Lösung nur sehr schwach, selbst nach längerem Stehen. Fäden, welche in spitzem Winkel gebogen sind, entstehen in der Regel bei 60 und 120°. Andere Fäden, welche aus stärkeren Lösungen entstehen, sind oft symmetrisch gebogen, erscheinen wie Flechtwerk und endigen in unregelmäſsigen kleinen Knöpfen. Wenn die Lösung beinahe erschöpft ist, so treten feine Arboreszenzen auf; niemals bilden sich bei Anwendung von Kupferoxydul farnblattähnliche Formen oder hexagonale Tafeln. Während der Reaktion verwandelt sich das Oxydul in schwarzes Oxyd und metallisches Kupfer, welches sich löst. Wendet man eine Mischung von Kupferoxydul und metallischem Kupfer an, so treten nicht nur die beiden beschriebenen Krystallformen, sondern auch gewisse Mittelformen auf. (Chem. N. **53**. 153. 26. [13.] März. London, Chem. Soc.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

G. Marpmann, *Über die Erreger der Milchsäuregärung.* Aus seinen Mitteilungen zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die frische Kuhmilch enthält die Keime der verschiedensten niederen Pilze; 2. die Milchsäuregärung der Milch wird durch verschiedene Spaltpilze verursacht, welche distinkte Arten sind; 3. in der Göttinger Milch wurden fünf solche milchsaure Pilze gefunden (Bakterium lactis acidi; Bacillus lactis acidi, Sphaerococcus lactis acidi, Mikrococcus lactis acidi, Bakterium (limbatum) lactis acidi); 4. der Verlauf der Gärung durch diese Pilze wird durch Temperaturen zwischen 20—30° C. wenig beeinfluſst; 5. die Pilze werden durch Kochen teils nicht verändert, teils getötet; 6. Luftabschluſs hat einen Einfluſs auf die Gärung; 7. die Pilze werden durch Luftabschluſs nicht getötet; 8. die Pilze haben keine pathogene Wirkungen beim Impfen und beim Verfüttern von Mäusen geäuſsert. (Ergänzungsh. z. Centralbl. für allgem. Gesundheitspfl. **2**. 117—32. Essens.)

J. R. Duggan, *Über die Bestimmung der diastatischen Wirkung.* Vf. studierte den Einfluſs von Säuren und Alkalien und der Zeit auf die diastatische Wirkung, sowie den Einfluſs des Gehaltes von Diastase auf die Gröſse der Invertierung. Die Versuche wurden mit Arrow-root-Stärke ausgeführt und der gebildete Zucker mittels der Fehling'schen Lösung bestimmt. Natronlauge in verhältnismäſsig geringen Mengen hebt die diastatische Wirkung entweder auf oder verringert dieselbe beträchtlich. Ebenso verringert Schwefelsäure (0,003 p. c.) die Inversion der Stärke in Zucker durch Diastase.

Der Fortschritt der Inversion nimmt proportional der Dauer der Einwirkung der Diastase zu, erst wenn über ein Drittel der Stärke in Zucker übergeführt ist, verläuft jene langsamer. Ebenso wird die erzeugte Zuckermenge eine gröſsere, wenn man mehr Diastaselösung zur Inversion verwendet. (Amer. Chem. Journ. **7**. 306—12.)

C. Schotten, *Zur Kenntnis der Gallensäuren.* 1. *Anthropocholalsäure.* Nach Bayer (**79**. 165. 635) unterscheidet sich diese Säure von der Cholsäure des Rindes, $C_{24}H_{40}O_5$, sowohl durch ihre Zusammensetzung, $C_{18}H_{28}O_4$, als auch durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes. Der Vf. kommt zu dem Resultate, daſs die menschliche Gallensäure ein Gemisch von gewöhnlicher Cholalsäure und einer kohlenstoff- und wasserstoffreicheren sauerstoffärmeren Säure ist. Der Vf. erörtert die Ursachen dieser Widersprüche.

2. *Taurocholalsäure.* Der Vf. hat die Untersuchung derselben wiederholt und teilt seine Resultate mit, weil diese zum Teil dazu dienen, die genannte Säure schärfer zu charakterisieren und Eigenschaften kennen zu lehren, durch welche sie sich von verwandten Säuren unterscheidet. Die reine Cholalsäure krystallisiert im orthorhombischen (nicht im quadratischen) Systeme, in Tetraedern oder Oktaedern. Sie schmilzt bei 194° und hat

die Formel $C_{24}H_{40}O_5$. Der Vf. hat folgende Salze dargestellt und analysiert. Barium-, Magnesiumsalz, Methylester, Äthylester.

Schliefslich beschreibt der Vf. noch das Verhalten der Cholalsäure beim Erhitzen für sich und bei der Destillation mit Kalk und Barythydrat. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 175 bis 200.)

A. Kossel, *Weitere Beiträge zur Chemie des Zellkernes.* 1. *Über das Nucleïn im Dotter des Hühnereies.* Mehrfache Versuche führten zu dem Resultate, dafs das Nucleïn des Dotters in chemischer Hinsicht nicht mit dem Nucleïn der Zellkerne übereinstimmt. Bei der Zersetzung des Dotternucleïns durch siedende verdünnte Säuren bilden sich die stickstoffreichen Basen nicht, die aus dem Kernnucleïn stets entstehen. Durch diesen Befund wird das Nucleïn des Dotters als eine Substanz charakterisiert, welche dem aus der Milch entstehenden Nucleïn sehr ähnlich ist, denn auch aus diesem werden Guanin, Hypoxanthin etc. nicht erhalten. Die Zusammengehörigkeit dieser beiden Nucleïne, die beide als Nahrung für einen wachsenden Organismus dienen, wird ferner durch ihren Eisengehalt dargethan.

Da dem Nucleïn des Dotters jene Atomkomplexe fehlen, welche für das echte Kernnucleïn charakteristisch sind, so mufs man annehmen, dafs in dem Mafse, wie die Zellkerne gebildet werden, auch eine Bildung oder Anfügung dieser stickstoffreichen Atomgruppe stattfindet. Der folgende Versuch zeigt, dafs dies in der That der Fall ist.

Ebensowenig wie aus dem isolierten Dotternucleïn gelang es dem Vf., aus dem gesamten Dotter des unbebrüteten Hühnereies die genannten stickstoffreichen Basen zu erhalten. Es wurden nun eine Anzahl Hühnereier durch 15 tägige Bebrütung zur Entwicklung gebracht und aus sieben derselben die Embryonen herausgenommen. Das Gewicht der Embryonen betrug 30 g und entsprach 2,967 g Trockensubstanz. Dieselben wurden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und in der bekannten Weise auf die Basen untersucht. Es fanden sich 0,0084 g Guanin und 0,0195 g Hypoxanthin (vielleicht auch Adenin). Auf trockne Substanz bezogen, ergeben diese Zahlen 0,28 p. c. Guanin und 0,66 p. c. Hypoxanthin.

Dafs während der Entwicklung der Embryonen eine Neubildung der stickstoffreichen Basen stattfindet, geht ferner aus den Untersuchungen Tichomiroff's (**85.** 557) hervor. Dieser fand, dafs die Menge des Guanins, Hypoxanthins etc. während der Bebrütung der Eier von Bombyx mori beträchtlich zunimmt. Beide Thatsachen müssen mit der Entstehung der Zellkerne in Zusammenhang gebracht werden.

Die Eigentümlichkeiten der Nucleïne rechtfertigen es, dafs man sie im chemischen Systeme als eine Gruppe zusammenstellt; aber innerhalb dieser Gruppe sind zwei chemisch und physiologisch verschiedene Abteilungen zu unterscheiden: das Nucleïn des Zellkernes, welches die stickstoffreichen Basen enthält, das Nucleïn des Dotters und der Milch, dem sie fehlen.

II. *Über das Adenin.* Diese bis jetzt unbekannte Base fand der Vf. als Spaltungsprodukt des Nucleïns in der Pankreasdrüse. Er schlägt dafür den Namen Adenin (von ἀδήν, Drüse) vor. Der Vf. beschreibt die Darstellung desselben aus einer gröfseren Menge Pankreasdrüsen des Rindes. Das Adenin scheidet sich aus warmen oder aus unreinen Lösungen bei schneller Abscheidung amorph oder nur in sehr kleinen, mikroskopisch sichtbaren Krystallen aus; aus verdünnter kalter Lösung erhält man lange nadelförmige Krystalle, welche nach einer Messung von Robert Scheibe sechsseitige Säulen sind, deren Krystallsystem zur Zeit nicht festzustellen ist. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab die prozentische Zusammensetzung der Blausäure. Aus den Bestimmungen des Krystallwassers und aus den Analysen der Salze, sowie aus der Umwandlung in Hypoxanthin (s. u.) schliefst der Vf. auf die Formel $C_5H_5N_5$, oder krystallisiert $C_5H_5N_5 + 3H_2O$; das Adenin ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; die wässerige Lösung reagiert neutral. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, löslich in Eisessig, etwas löslich in heifsem Alkohol. Es bildet Verbindungen sowohl mit Basen, als auch mit Säuren und Salzen.

Der Vf. stellte dar und analysierte: das schwefelsaure, salzsaure, salpetersaure, oxalsaure und pikrinsaure Salz. Ferner notiert er folgende Reaktionen mit Metallsalzen: Die wässerige Lösung des Adenins giebt mit Barytwasser einen Niederschlag. Alkoholische Chlorzinklösung ruft in Lösungen des Adenins einen Niederschlag hervor, der sich auf Zusatz eines Überschusses von Ammoniak leicht auflöst. Mit Quecksilberchlorid bildet Adenin einen Niederschlag, welcher sich auch in heifsem Wasser nicht auflöst, aber in Salzsäure leicht löslich ist. Quecksilbernitrat fällt das Adenin aus seinen Lösungen heraus. Basisches Bleiacetat erzeugt keinen Niederschlag. Kadmiumchlorid ruft einen Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten der Lösung wieder erscheint. Derselbe ist in Ammoniak leicht löslich. Besonders wichtig sind die Verbin-

dungen des Adenins mit Silber, die in Wasser und wässerigem Ammoniak sehr wenig löslich sind. Eine solche Verbindung entsteht als voluminöser gallertartiger Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Lösung des Adenins in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung fällt; nimmt man diese Fällung in heifser Lösung vor, so ist der Niederschlag nicht voluminös und läfst sich gut auswaschen. Heifs gefällt, zeigt derselbe folgende Zusammensetzung: $C_5H_4N_5Ag$.

Nach der Untersuchung der in der Kälte bereiteten Silberverbindung des Adenins vermutet Vf., dafs derselben eine Formel zukommt, welche der entsprechenden Verbindung des Hypoxanthins analog ist, dafs diese Verbindung von Adenin mit Silberoxyd sich in der Kälte langsam, in der Hitze sofort umsetzt, indem Silberoxyd und Wasser frei werden und Ag an Stelle von H in das Molekül eintritt. Die Analyse der in der Kälte bereiteten Verbindung ergab 56,2 p. c. Ag, die Formel $C_5H_3N_5.Ag_2O$ verlangt 58,9 p. c.

Eine andere Verbindung des Adenins mit Silber entsteht in ähnlicher Weise, wie beim Hypoxanthin und Guanin, wenn man das eben beschriebene Adeninsilber in heifser Salpetersäure löst. Es scheiden sich beim Erkalten der Lösung nadelförmige Krystalle aus, deren Länge 2 mm erreicht. Die Krystalle verändern ihre Zusammensetzung leicht, anscheinend unter Verlust von Salpetersäure. Wäscht man sie mit Wasser aus und erhitzt sie dann im Trockenschranke längere Zeit bei 100°, so findet man keine übereinstimmenden Zahlen für den Silbergehalt, und zwar mehr Silber, als der Formel $C_5H_5N_5.AgNO_3$ entspricht. Einen viel niedrigeren Silbergehalt fand Vf. in solchen Krystallen, welche mit Salpetersäure ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet waren.

Fügt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung des salzsauren Adenins eine Lösung von Platinchlorid, so entsteht das krystallische gelbe Platinchlorhydrat.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Adenin in Hypoxanthin über, welche Umwandlung eine Analogie findet in der von STRECKER im Jahre 1858 gefundenen Umwandlung des Guanins in Xanthin durch salpetrige Säure:

Adenin:	$C_5H_4N_4.NH$	Guanin:	$C_5H_4N_4O.NH$
Hypoxanthin:	$C_5H_4N_4.O$	Xanthin:	$C_5H_4N_4O.O$.

Der Übergang des stickstoffreicheren Körpers in den stickstoffärmeren beruht in beiden Fällen darauf, dafs die eine NH-Gruppe durch O ersetzt wird. Der Zusammenhang des Adenins mit den Cyanverbindungen wird nicht allein durch die Formel angezeigt, welche für das Adenin dieselbe prozentische Zusammensetzung ergiebt, wie für Blausäure, sondern auch dadurch, dafs das Adenin leicht in Blausäure übergeht. Wenn man Adenin mit Kalihydrat im Ölbade auf 200° erhitzt, so bildet sich eine reichliche Menge Cyankalium, während eine grofse Zahl stickstoffhaltiger Verbindungen unter diesen Verhältnissen nur geringe Spuren oder gar keine Blausäure liefern.

Das Adenin bildet sich auch aus Nucleïn bei der Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure und tritt hier als Zwischenprodukt bei der Bildung des Hypoxanthins auf. Hiernach ist es erklärlich, dafs es in jeder entwicklungsfähigen Zelle enthalten ist. Der Vf. hat es aus zahlreichen Tier- und Pflanzengeweben dargestellt.

Im Fleischextrakte findet es sich entweder gar nicht oder nur in geringer Menge. Wie Vf. früher nachgewiesen hat, ist auch das Guanin im Fleischextrakte nur in Spuren enthalten. Man muls die Thatsache dadurch erklären, dafs das Muskelgewebe sehr arm an Zellkernen und an Nucleïn ist. Ebenso wie die Muskelzelle die morphologischen Eigentümlichkeiten einer Zelle zum Teil eingebüfst hat, so hat sie auch die chemischen verloren. In denjenigen Geweben, deren Zellen ihre ursprüngliche Beschaffenheit bewahrt haben, findet man Hypoxanthin und Xanthin nicht als Individuen, sondern in Vereinigung mit anderen Atomgruppen, insbesondere mit Phosphorsäure und Eiweifs als Teile einer höheren Verbindung, des Nucleïns. In den Muskeln findet man zwar die Zersetzungsprodukte des Nucleïns wieder, aber die chemische Verbindung zwischen denselben ist gelöst. Die Phosphorsäure ist nicht in organischer Verbindung, sondern als Salz vorhanden, ebenso sind Hypoxanthin und Xanthin, in freiem Zustande da, durch Wasser extrahierbar. Man könnte versucht sein, das Wort „Differenzierung“, welches heute nur eine morphologische Veränderung bedeutet, hier auf die chemischen Verhältnisse zu übertragen.

Bei der Zersetzung der Organe mit verdünnten Säuren erhält man niemals Adenin oder Guanin allein, sondern daneben stets Hypoxanthin und eine oft geringe Quantität Xanthin. Aus der Milz z. B. erhielt Vf. Hypoxanthin neben dem Adenin in genügender Reinheit, um es analysieren zu können.

In den meisten der früher von ihm mitgeteilten quantitativen Untersuchungen über

die stickstoffreichen Basen dürfte das Adenin als Hypoxanthin bestimmt sein, eine Erneuerung dieser Untersuchungen ist notwendig. Die vom Vf. angeführten Eigenschaften des Adenins geben die Möglichkeit einer quantitativen Trennung dieser Base von Hypoxanthin, Guanin und Xanthin auf verschiedenen Wegen. Die Auffindung einer geeigneten Methode wird ein Ziel seiner weiteren Untersuchungen.

Die Erforschung der quantitativen Verhältnisse der vier stickstoffreichen Basen, der Abhängigkeit ihrer Menge von den physiologischen Zuständen der Zelle, verspricht wichtige Aufschlüsse über die elementaren physiologisch-chemischen Vorgänge. Es zeigt sich in diesen Körpern eine eigentümliche Zusammenfügung von C, H und N, wie man sie in den Körpern nicht kennt. Die Umwandlung von Adenin und Guanin in Hypoxanthin und Xanthin unter Abspaltung von NH und Eintritt von O geht auch in den Geweben, vielleicht in jedem Zellkerne, vor sich. Diese Umwandlung ist auch wegen der Frage nach der Wanderung der Amidgruppe vom Eiweifs zum Harnstoffe sehr beachtenswert.

Die Existenz von Cyanverbindungen im Tierkörper ist mehrfach nach theoretischen Erwägungen vermutet worden. Durch die Auffindung des Adenins, eines Polymeren der Blausäure, gewinnen diese Vermutungen eine thatsächliche Grundlage, zugleich ist der Zellkern als Sitz dieser Cyanverbindungen erkannt. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 248—64. Berlin, physiol. Inst.)

Ellenberger und **A. Hofmeister**, *Die verdauenden Eigenschaften der Galle unserer Haustiere.* (Arch. f. wissensch. u. prakt. Tierheilk. **11**. 392.)

Th. Pfeiffer, *Zur Frage über die Bestimmung der Stoffwechselprodukte im tierischen Kot.* Im wesentlichen eine abfällige Kritik des von Stutzer (S. 285) benutzten Verfahrens zur Bestimmung des Stickstoffes der Stoffwechselprodukte. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 170—74. Ende März. Göttingen, landw. Versuchsanstalt.)

Everett Coombs, *Untersuchung käuflicher Pepsine.* Der Vf. hat sich zunächst mit der Untersuchung von Pepsinen beschäftigt, die er selbst nach verschiedenen Methoden bereitet hat.

1. *Nach dem Verfahren von Scheffer.* Die Schleimhaut des Magens eines eben getöteten Schweines wurde zerschnitten und ungefähr sieben Tage lang in ungefähr 2 l angesäuertem Wasser (15 Tle. Chlorwasserstoffsäure und 1000 Tle. Wasser) digeriert. Die Lösung wurde dann dekantiert und mit Chlornatrium gesättigt, wodurch das Pepsin als eine an die Oberfläche der Flüssigkeit emporsteigende feste Masse ausgeschieden wurde. Dieses Produkt wurde getrennt, stark geprefst, mit 30 g Milchzucker verrieben und getrocknet. 1 Tl. dieses Pulvers verdaute ungefähr 97 Tle. Albumin. Mit 3 Tln. Milchzucker vermengt, gab es ein saccharifiziertes Pepsin, von welchem 1 g ungefähr 68 g Albumin verdaute.

2. *Nach dem modifizierten Scheffer'schen Verfahren.* Anstatt nur die Schleimhaut des Magens zu nehmen, wendete der Vf. den ganzen Magen an und erhielt eine gröfsere Ausbeute und ein aktiveres Produkt. Dasselbe verdaute sein 104 faches Gewicht Albumin, und mit 3 Tln. Milchzucker versetzt, noch sein 71 faches Gewicht.

3. *Nach dem Verfahren von Jensen.* Der zerschnittene Magen wurde 6 Stunden in angesäuertem Wasser bei 45° digeriert. Die filtrierte Flüssigkeit wurde rasch bei derselben Temperatur verdampft. Sobald sie sirupsdick geworden war, gofs man sie auf flache Teller aus und bewahrte sie nach völligem Trocknen in wohl verschlossenen Flaschen. Das Produkt ist sehr hygroskopisch. An der Luft bedeckt es sich bald mit Schimmelpilzen und nimmt sehr rasch einen unangenehmen Geruch an. Es verdaut sein 108 faches Gewicht Albumin, und mit 4 Tln. Milchzucker vermengt, nur noch 54 Tle. Albumin.

Was die käuflichen Pepsine anbelangt, so hat der Vf. gefunden, dafs die nicht mit Milchzucker versetzten nicht die Wirksamkeit besafsen, als sie nach der Angabe der Verkäufer haben sollten. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 377—78.)

Kleine Mitteilungen.

Über Holzbeizen, von L. E. Andés (vergl. **84**. 702). Der Vf. empfiehlt die Aufstellung einer Normalfarbenskala für das Beizen verschiedener Hölzer zur Erzielung einer gleichmäfsigen und auch später bei Nachbestellungen erzielbaren Färbung von Möbeln und sonstigen Holzgegenständen. Jede Beize giebt jeder Holzart einen charakteristischen Farbenton, welcher nahezu unveränderlich ist, auch wenn die Textur, die Dichte und chemische Zusammensetzung derselben Holzart verschieden sind; der Farbenton wird stets fast genau derselbe sein, und nur

seine Tiefe ist von der Dichte des Holzes — von der größeren oder geringeren Aufsaugungsfähigkeit — und der Mengenverschiedenheit der chemischen Bestandteile abhängig. Durch entsprechende Verdünnung oder Konzentrierung der Normalbeize, durch Veränderung der Mengenverhältnisse ihrer Zusammensetzung entsprechend dem Holze lassen sich die Wirkungen dieser Umstände beseitigen. Sobald nur oberflächlich aufzubringende Färbemittel, wie Brunoleïn, Teer, Asphaltlack u. dgl., nicht aber mit der Holzfaser eine Verbindung eingehende wirkliche Beizen verwendet werden, fällt die chemische Zusammensetzung des Holzes völlig außer Betracht, und man hat nur je nach der Dichte des Holzes jene verdünnter oder konzentrierter anzuwenden. 1. Zur Farbenskala darf nur Holz, nicht aber, wie vorgeschlagen wurde, Papier benutzt werden, da auf letzterem die verschiedene Wirkung nicht zu Tage tritt. 2. Die Farbenskala besteht nur aus: Fichten- (Tannen-), Buchen-, lichtem sowie dunklem Nußbaum- und Eichenholz, ist aus Brettchen von 25 cm Länge, 9 cm Breite anzufertigen, zu welchen selbstverständlich nur schönes, splintfreies Holz verwendet werden darf. 3. Die Brettchen sind zuerst mit Bimsstein und Wasser gut zu schleifen, um auch bei Anwendung solcher Beizen, welche sonst die Fasern des Holzes aufziehen, eine ebene und vollkommen glatte Fläche zu erzielen. 4. Zum Färben haben in Anwendung zu kommen: Für Eichenholz: a. übermangansaures Kali, b. doppeltchromsaures Kali, c. Kasselerbraun und Pottasche, d. Nußschalen, e. doppeltchromsaures Kali — Catechu, f. Pyrogallussäure — Aetzkali. g. Alizarin — Ammoniak, h. Ammoniak, i. Teer — Wachs — Terpentinöl, k. Asphalt — Wachs — Terpentinöl, l. Körnerbeize, m. farbloses Brunoleïn, n. gefärbtes Brunoleïn, o. Gromann's Holzimprägnierung, p. Wheeler's Holzfüller. Für Nußbaum- und für Buchenholz: a. übermangansaures Kali, b. doppeltchromsaures Kali, c. Kasselerbraun — Pottasche, d. Nußschalen — Pottasche, e. doppeltchromsaures Kali — Catechu, f. Ätzkali — Pyrogallussäure, g. Körnerbeize, h. Alizarin — Ammoniak, i. Teer — Wachs — Terpentinöl, k. Asphalt — Wachs — Terpentinöl, l. farbloses Brunoleïn, m. farbiges Brunoleïn, n. Gromann's Holzimprägnierung, o. Wheeler's Holzfüller. Für weiches Holz: a. übermangansaures Kali, b. Kasselerbraun — Pottasche, c. Nußschalen — Pottasche, d. doppelchromsaures Kali — Catechu, e. Ätzkali — Pyrogallussäure, f. Körnerbeize, g. Teer — Wachs — Terpentinöl, h. farbloses Brunoleïn, i. farbiges Brunoleïn, k. Gromann's Holzimprägnierung, l. Wheeler's Holzfüller. 5. Die genannten Färbemittel und Beizen sind kalt in je vier verschiedenen Konzentrationsgraden auf die Hölzer aufzubringen, gut zu trocknen und hierauf mit: 1. Wachs und Terpentinöl, 2. Leinöl, 3. Politur einzureiben, so daß ein matter Glanz entsteht. 6. Die gebeizten Brettchen sind mit fortlaufenden Nummern, welche den angewendeten Färbemitteln entsprechen, zu versehen. 7. Diese Brettchen bilden nunmehr die einzuführende Normalfarbenskala für Beizen, welche in der nötigen Anzahl, mit fortlaufenden Nummern versehenen Stücken angefertigt und an sämtliche k. k. österreichische Fachschulen für Holzindustrie nebst den obigen Nummern entsprechenden Färbevorschriften hinausgegeben wird, während ein Satz der Skala am Technologischen Gewerbemuseum zu Wien zu verbleiben hätte. 8. Allen Fachschulen ist eine und dieselbe Bezugsquelle für die zum Färben nötigen Stoffe namhaft zu machen, und entfällt damit der von einer Seite angegebene Umstand, es sei die Beschaffung der Mittel an vielen Orten unmöglich und infolge dessen die Auswahl der Beizen eine beschränkte, und die erzielten Beizfarben seien sehr verschieden. 9. Auf grund dieser Normalfarbenskala und der beigegebenen Färbevorschriften werden nunmehr an den verschiedenen Schulen stets gleiche oder doch nur sehr wenig von einander verschiedene Färbungen erzielt, und es genügt der Beisatz im Fakturenbuche: „Gebeizt mit Nr. . . . der Normalfarbenskala“, um auch in späterer Zeit neue Stücke von gleicher Färbung wie früher herzustellen. (Mitt. des technolog. Gewerbemuseums Wien, Abteil. für Holzindustrie 1885. 65.)

Über die Wirkung und Anwendung des Naphtalins, von James Stewart. Naphtalin ist eines der neuesten Glieder der bereits großen Gruppe antiseptischer Mittel, ein Produkt der Destillation der Kohle, im reinen Zustande in großen, weißen, glänzenden Krystallen, oft im Handel als amorphes grauliches Pulver. In diesem reinen Zustande scheinen seine antiseptischen Kräfte nur schwach zu sein, jedenfalls geringer als die des reinsten Naphtalins, außerdem bewirkt es dann beträchtliche Irritation, so daß es ratsam ist, das reine anzuwenden. Sein Geruch ist penetrant, doch nicht unangenehm. Wirkungen:

1. *Auf Mikro-Organismen.* Es ist eines unserer kräftigsten Mittel, Zersetzung organischer Flüssigkeiten zu verhindern. Harn kann durch Zusatz einer ganz kleinen Menge Naphtalin sehr lange konserviert werden. 20 Gran (1,218 g) genügten, um 240 g Harn drei Wochen frisch zu erhalten. Keine Flüssigkeit ist leichter zersetzlich, als einer warmen Atmosphäre ausgesetztes Milchserum, ist die Luft jedoch mit Naphtalin gesättigt, so entstehen keine Mikro-Organismen in der Flüssigkeit. Steht frischer, einem eben geöffneten Abszesse entnommener Eiter ein bis zwei Tage an der Luft, so wimmelt er von Bakterien und Mikrococcen, eine winzige Menge Naphtalin verhindert wochenlang die Entstehung dieser Organismen. Pankreasinfusum läßt sich äußerst schwer konservieren. Eine ausgedehnte Versuchsreihe Fischer's in Straßburg ergab, daß Naph-

talin zu dieser Konservierung wirksamer ist als Jodoform. Pflanzliche wie tierische Parasiten werden durch Naphtalin schnell getötet.

2. *Auf den Menschen und höhere Tiere.* Tiere, die 24 Stunden lang eine mit Naphtalin gesättigte Atmosphäre atmen mußten, wurden dadurch nicht merklich affiziert: Einreiben einer starken Naphtalinsalbe in die ganze Körperhaut eines Hundes bewirkte keinerlei Symptome. Auf der unverletzten menschlichen Haut verursacht es keine Irritation, auf Wunden bewirkt es selten mehr als ein leichtes, vorübergehendes Stechen, bisweilen aber auch heftigen Schmerz. Auf eine faulige Wunde gebracht, wirkt es erstaunlich schnell antiseptisch, selbst tiefgehende Wunden werden bald frisch. Auf eine Wunde angewendetes Naphtalin hindert nicht die freie Eiterentleerung. Über seine innerliche Wirkung und Anwendungen und über seine etwaigen Veränderungen im Organismus ist noch wenig oder nichts bekannt. Ohne Zweifel möchte es ein schätzbares Mittel sein bei fauligem, gastrischem Darmkatarrh. Daß es in das Blut absorbiert wird, ist dadurch erwiesen, daß der Harn nach reichlicher Naphtalinanwendung auf Wunden nicht selten dunkel gefärbt ist, ähnlich wie es bei lokaler Anwendung von Carbol- und Salicylsäure der Fall ist. Bezüglich dieser beiden letzteren Mittel ist die Veränderung des Harnes von einer gewissen Bedeutung, denn sie zeigt, wenn deutlich vorhanden, den Beginn unerwünschter Wirkungen an, aber beim Naphtalin hat das Dunkelwerden des Harnes nichts zu bedeuten, es zeigt keine Gefahr an.

3. *Anwendungen auf Wunden und Geschwüren.* Die ausgedehnte Erfahrung in der Anwendung des Naphtalins als Antiseptikum brachte STEWART auf den Gedanken, daß es in einer gewissen Klasse von Fällen Vorzüge vor allen anderen, jetzt gebräuchlichen Antisepticis besitze. Diese Fälle sind septische chronische Geschwüre und septische Verbrennungen, welche nicht heilen wollen. Neun mit Naphtalin behandelte Fälle der Art heilten bald mit schneller Vernarbung, und ist es dem Jodoform vorzuziehen. Bis zu der Zeit, daß die Gewebe antiseptisch werden, wirken beide gleich gut, dann aber sehr verschieden. Jodoform scheint nach diesem Stadium mehr Übles als Gutes zu wirken, es macht die Granulation schlaff. Naphtalin hingegen befördert durch seine stimulierenden Eigenschaften das Heilen der antiseptischen Brandwunden. Ist bei Behandlung eines Geschwürs nichts weiter als ein antiseptischer Zustand anzustreben, so wirken beide Mittel gleich gut, ist jedoch auch eine leicht stimulierende Wirkung erforderlich, wie es bei Geschwüren hinfälliger Personen der Fall ist, so ist Naphtalin vorzuziehen. Außerdem ist es billiger als Jodoform. Verglichen mit Carbolsäure ist Naphtalin von derselben Kraft, aber wahrscheinlich weniger irritierend, hat jedoch keine unliebsamen Wirkungen. Gemeinsam mit Jodoform hat es den Übelstand, in Wasser nicht löslich, also für Spray und Bespülung unbrauchbar zu sein. Methode der Anwendung. Naphtalin kann entweder als feines Pulver oder in Gestalt von Gaze angewendet werden. Bei Behandlung putrider Geschwüre ist es stets ratsam, Naphtalin anzuwenden; nachdem sie antiseptisch geworden, genügen einige Lagen Naphtalingaze, bis der Heilprozeß vollendet ist. (The Medical Herald 1885; Ztschr. d. österr. Apothekervereins 1885. 494.)

Entbitterung der Lupinen, von P. SOLTSIEN. Ein Entbitterungsverfahren, welches schon seit einiger Zeit angewendet wird, ist das SIEWERT'sche. Die Lupinen werden nach diesem mit verdünnter Salzsäure behandelt. Bei Fütterungsversuchen mit derartig entbitterten Lupinen soll sich das Verfahren auch gut bewährt haben. Die Milch von Kühen, welche bis zu sechs Pfund entbitterter Lupine erhielten, zeigte keinen bitteren Geschmack, während sie nach Füttern mit nur ein Pfund nicht präparierter Lupinen bitter war. Obgleich schon länger bekannt, hat sich dieses Verfahren anscheinend doch noch nicht eingebürgert, vielleicht deshalb, weil die Entbitterung nicht vollständig genug gelingt.

Ein ferneres, patentiertes Verfahren (HABERMANN) beruht darauf, daß die Lupinen bei 70° gedarrt und mit Wasser von gleicher Temperatur extrahiert werden. Es ist Vf. nicht bekannt, wieweit dieses Verfahren zufriedenstellende Resultate liefert. Auch ist derselbe bei der Frage der Lupinenentbitterung persönlich zu sehr interessiert, als daß er die genannten Methoden hier näher besprechen könnte, überläßt dies daher gern einem ganz unparteiischen fremden und berufenen Beurteiler.

Ein drittes Verfahren ist dasjenige von SIMPSON, dessen Resultate ausführlich im Pharmazeutischen Handelsblatt, Beilage der Pharm. Ztg. vom 28. Oktbr. cr. besprochen sind. Das Verfahren ist nicht bekannt gegeben, wohl aber ist gesagt, daß dasselbe ein sehr billiges und einfaches sei. SIMPSON hat aus entbitterten Lupinen Mehl und Kleie hergestellt, er hat ferner Brot und Schiffszwieback aus diesem Mehl gebacken, ersteres mit Zuhülfenahme von Roggenmehl, hat aus den entbitterten Lupinen einen Brei gekocht, der dem Erbsenbrei sehr ähnlich ist, hat dieselben benutzt, um durch Rösten ein Kaffeesurrogat daraus herzustellen und dergl. mehr.

Es kann auf diesen längeren Artikel nur verwiesen werden, erwähnt sei aber noch die Analyse, welche derselbe enthält und nach welcher die SIMPSON'schen Lupinen enthalten sollen: Wasser 9,15, Proteïn 39,13, verwertbare Cellulose 13,29, Fett 4,06, Zucker 2,35, nicht verwertbare Cellulose 11,43, Gummi und Pektin 15,90, Bitterstoff 0,60. Mineralstoff 3,59 p. c. Wie

aus der Analyse hervorgeht, ist der Bitterstoff nicht gänzlich beseitigt, es fällt aber auf, daſs er noch in Höhe von 0,6 p. c. angegeben wird.

SIMPSON verwendet, wie Vf. bekannt geworden, die Samen von Lupinus angustifolius, diese enthalten jedoch nach WEISKE überhaupt nur 0,29 Proz. Bitterstoff, nach TÄUBER Gesamtalkaloïde 0,25 p. c.; hier besteht also ein unerklärlicher Widerspruch. Selbst aber, wenn Lupinus luteus verwendet wäre, erscheint der Bitterstoff in obiger Analyse noch recht hoch, denn nach WEISKE enthält Lupinus luteus 0,81 p. c. Bitterstoff, nach TÄUBER 0,81 Gesamtalkaloïde, nach WILDT 0,8—1,1, nach SIEWERT 0,6 p. c. Die SIMPSON'schen Präparate aus entbitterter Lupine sind von Prof. KÜHN in Halle und Dr. STOHMANN in Leipzig laut Artikel sehr günstig beurteilt, sie haben auch dem Naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen und Thüringen vorgelegen und, soweit das äuſsere, appetitliche Aussehen allein ein Urteil gestattet, gut gefallen.

Während das SIMPSON'sche Verfahren, wie erwähnt, nicht bekannt gegeben wird, hat Vf. welcher sich schon seit einiger Zeit mit der Entbitterung verschiedener Samen beschäftigt hatte, in der vorhergehenden Sitzung genannten Vereins ein eigenes Verfahren der Entbitterung der Samen der gelben Lupine, welches zur Patentierung eingereicht ist, bekannt gegeben. Es lassen sich nach demselben vollständig oder doch fast vollständig entbitterte, genieſsbare Lupinen (der Geschmack dieser noch gequollenen Lupinen ist nicht unähnlich dem von Haselnüssen, nur weniger süſs) in der Weise erzielen, daſs man sie gut gereinigt mit der circa dreifachen Menge kalten Wassers, welches 6—10 p. c. (je nach der Jahreszeit, da zu wenig Zusatz nicht das Eintreten von Gärung verhindert, im Sommer mehr, im Winter weniger) der angewendeten Lupinen an offizinellem Salmiakgeist enthält, quellen und mehrere Tage maceriren läſst, dann werden sie in geeigneter Weise sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen, was zur vollständigen Entbitterung fortgesetzt werden kann und dann noch ebensoviel Zeit beansprucht.

Also auch dieses Verfahren ist einfach und billig. Hierbei werden sowohl die obengenannten, die Bitterkeit der Lupinen bedingenden Stoffe, wie auch des Ikterogen (oder Lupinotoxin) vollständig beseitigt.. Auſserdem findet eine Zersetzung von Eiweiſskörpern bei dieser Behandlung nicht statt, wieweit ein Verlust, werden Analysen, deren Ausführung sich Vf. vorbehält, darthun, wieweit jedoch ein Verlust an gewissen leicht zersetzbaren, also die Bildung von Lupinosegift bedingenden Eiweiſskörpern, wird die Zukunft lehren, auch wieweit dieser dann noch zu beklagen wäre. (Chem.-Techn. Central-Anz. 1885. Dezember.)

Über die chemischen Vorgänge bei der Reinigung von Leuchtgas mittels Kalk, von V. H. VELEY. Die Verunreinigungen des Leuchtgases, die in demselben nach dem Durchgange durch die Scrubber verbleiben, sind:

1. Schwefelwasserstoff:

2. Verbindungen, die beim Überleiten über erhitzte Körper (fein verteiltes Platin) Schwefelwasserstoff bilden: Schwefelkohlenstoff, geringe Mengen Rhodanwasserstoff und wahrscheinlich Kohlenoxysulfid; und

3. Körper, die unter den sub 2 genannten Bedingungen keinen Schwefelwasserstoff geben, aber bei der Verbrennung Schwefeldioxyd und Schwefelsäure erzeugen. Wahrscheinlich gehört hierzu das V. MEYER'sche Thiophen.

Der Vf. bespricht die bei der Reinigung eines so verunreinigten Leuchtgases mit Kalk eintretenden chemischen Reaktionen.

I. *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Calciumoxyd und Calciumhydrat* Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Calciumhydroxyd verläuft zunächst unter Entstehung von Calciumsulfhydrat:

$$Ca(OH)_2 + H_2S = Ca(SH)_2 + H_2O.$$

Dieses setzt sich mit Wasser um unter Bildung von Calciumoxysulfhydrat, $Ca{OH \atop SH}$, welches sich, weil schwer löslich, abscheidet; alsdann löst das Wasser einen neuen Teil Calciumhydroxyd etc.

Trocknes Calciumhydroxyd absorbiert Schwefelwasserstoff schnell bei 80—100°, langsamer, aber, wie des Vf's. Versuche zeigen, doch vollständig auch bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht Calciummonosulfid.

Bei dieser Gelegenheit macht Vf. einige Bemerkungen über die Farbe des gebildeten Calciumsulfids. Die blaue oder die bläulichgrüne Farbe, welche dasselbe gewöhnlich zeigt, ist ihm nicht eigentümlich; sie rührt von einem Eisengehalte her; die reine Verbindung ist weiſs, beim Liegen an der Luft wird sie infolge der Entstehung von Calciumthiosulfat gelb.

II. *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Calciumsulfid und Calciumhydroxyd.* Nach des Vf's. Versuchen absorbiert völlig trocknes Calciumsulfid keinen Schwefelkohlenstoff.

Bei einem besonderen Versuche wurde gelöschter Kalk von solcher Konsistenz, wie er in Gasanstalten Verwendung findet, mit trocknem Schwefelwasserstoff behandelt, und es wurden

dann die Mengen Schwefelkohlenstoff bestimmt, die aus einem darüber geleiteten Gemische des Dampfes des letzteren und Schwefelwasserstoff aufgenommen wurden; sie betrugen nur 60 p. c. des gesamten Schwefelkohlenstoffes; schliefslich wurde das Absorptionsmittel gänzlich unwirksam. Es konnte wieder aktiv gemacht werden durch Befeuchten, wie es ja auch bei der Reinigung des Leuchtgases üblich ist. Die weifse Farbe des Absorptionsmittels verwandelt sich mit zunehmender Aufnahme von Schwefelkohlenstoff in Orangegelb und schliefslich in Rot. Beim Verdampfen einer solchen Lösung scheidet sich basisches Calciumthiocarbonat ab:

$$Ca(OH)_2.CaCS_3 + 7H_2O.$$

Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf in eine Lösung von Calciumsulfhydrat, so entweicht anfänglich Schwefelwasserstoff in Strömen, und es schlägt sich Calciumoxysulfhydrat nieder. Alsdann beginnt die Absorption des Schwefelkohlenstoffs, und die Flüssigkeit wird fest durch Abscheidung gelber Krystalle eines basischen Calciumthiocarbonates von der Zusammensetzung:

$$2Ca(OH)_2.CaCS_3 + 10H_2O.$$

Diese Krystalle lösen sich unter Bildung der vorhin erwähnten roten Flüssigkeit.

Es ergiebt sich hieraus, dafs weder trocknes Calciumsulfid, noch auch Calciumsulfhydrat für die Absorption von Schwefelkohlenstoff geeignet sind, sondern dafs das geeignetste das Calciumoxysulfhydrat, $Ca{}^{OH}_{SH}$, ist. Allerdings wird bei dieser Absorption zugleich Schwefelwasserstoff entwickelt:

$$2Ca(OH)(SH) + CS_2 = Ca(OH)_2.CaCS_3 + H_2S$$
$$3Ca(OH)(SH) + CS_2 + H_2O = 2Ca(OH)_2.CaCS_3 + 2H_2S.$$

Es erklärt sich alsdann die Unwirksamkeit eines „verdorbenen" (over fouled) Kalkreinigers, indem das aktive Calciumoxysulfhydrat durch den überschüssig entweichenden Schwefelwasserstoff in inaktives Calciumsulfhydrat übergeführt wird. Bekanntlich kann die Aktivierung entweder durch mechanisches Auflockern der Reinigungsmasse oder Einblasen von Luft in die Reinigungsapparate geschehen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 633; Chem. Ind. **9.** 54—55.)

Darstellung von Vaseline, von Herzog. Die Destillation des rohen Petroleums, Erdöles, der Rohnaphta (Bergteer) etc. giebt, wenn passend und gut geleitet, eine Reihe Kohlenwasserstoffe, deren Dichtigkeit bis zum Ende der Operation steigt. Die Produkte sind sowohl gasförmige, als flüssige und feste. Beschränkt man jedoch die Destillation nur auf leichte Stoffe und nicht bis zur Trockenheit, so verbleibt in der Destillierblase ein halbflüssiger Teer von vortretendem Geruch und Geschmack. Dieser Teer wird in einem offenen eisernen Kessel in der freien Luft bis zur Geruchlosigkeit erhitzt und zum Abkühlen stehen gelassen, worauf er mittels Tierkohle durch ein mehrstündiges Digerieren bei 50° C. in konischen Fässern mit Doppelböden entfärbt wird und eine mehr oder weniger weifsgelbe Vaseline liefert. Nach diesem Verfahren erhält man nur eine spärliche Ausbeute, da viel Vaseline von den Kohlen zurückgehalten wird. Besser gelingt das Bleichen des halbflüssigen Teers aus Erdöl- oder Bergteer- etc. Rückständen, wenn man nach dem „Techniker" denselben mittels Dampf auf etwa 30° C. erwärmt, dann mit 10 p. c. Schwefelsäure von 60° B. versetzt, durch eine halbe Stunde kräftig rührt und dann der Ruhe überläfst. Das ausgeschiedene Öl wird mittels Dampf auf 80° C. erwärmt und mit einem vorher getrockneten Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände sind besser als Tierkohle), 10 p. c. der Menge des Öles, angerührt und absetzen gelassen, dann schliefslich durch mit Dampf erwärmte Filter filtriert. Je öfter das Öl Knochenkohlenfilter passiert, desto gebleichter ist das Produkt, doch bedarf es zwölf bis fünfzehn solcher Knochenfilter, und wird das Öl erst wasserhell, wenn dasselbe die doppelte Anzahl Filter durchlaufen hat. Die Filter sind aufrecht stehende Cylinder, welche mit einem Dampfmantel und im Innern mit einem filzbedeckten, fein durchlöcherten Boden versehen sind. Die Höhe und der Durchmesser dieser Filter richten sich nach der Gröfse des Fabrikationsbetriebes, und führt man im allgemeinen diese Operation des Filtrierens in der Weise aus, dafs man die Temperatur der Filter auf 80° C. bringt, bevor man das flüssige Öl eintreten läfst.

Dieses wasserhelle Öl, welches von bituminösen Stoffen vollständig frei ist, wird nun in einen Duplikator gebracht, überhitzter Wasserdampf direkt einströmen gelassen und die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Proben aus dem Kessel entnommen, zeigen, dafs nachdem diese Temperatur einige Stunden erhalten wurde, keinerlei Veränderungen mehr eintreten. Der Dampf wird jetzt abgestellt und die fertige Vaseline, nachdem sie durch Seidenpapier filtriert ist, in die Versandgefäfse gefüllt. Eine andere Methode zum Entfärben ist: Man läfst den Teer wie oben angegeben, mit 10 Tln. Blutlaugensalzrückständen (in Pulverform getrocknet) oder Tierkohle, angerührt durch 24 Stunden bei 50° C. stehen, wonach das Ganze mit siedendem Äther oder Benzin in einem Deplazierungs- oder bekannten Extraktionsapparat einer Extraktion unterworfen

wird. Der Äther oder das Benzin wird später abdestilliert wiedergewonnen. Man entfärbt auch die schweren Teer- oder Mineralöle mittels Chlor oder Chlorkalk, Vertreiben des Chlors mit überhitztem Wasserdampf etc., wie oben detailliert wurde. Den Großbetrieb zur Darstellung heller, leichter und weißgebleichter Produkte mittels Chlorgas kann man derart leiten, daß die abgetriebenen Gase wiedergewonnen werden können. Es bedarf dann bloß noch eines wiederholten Durchleitens von überhitztem Wasserdampf und zum Schlusse der Behandlung im Duplikator bei einer auf 200° C. gesteigerten Temperatur durch zwei bis drei Stunden, um eine konsistente Vaseline zu erhalten, welch' letztere Prozedur hingegen gänzlich entfällt, wenn die zu entfärbenden Mineralöle bloß zu Schmierzwecken und Vermischung von Aluminiumpalmitat behufs Darstellung von sogenanntem Mineralfett, dienen sollen. Da man sich zur Darstellung von Schmierölen und Mineralfett jener nach der Rektifikation des Petroleums bleibenden Rückstände im Abblaseständer vom spezifischen Gewichte von 0,905 bis 0,910 und höher bedient, so genügt zumeist schon das einfache Behandeln solcher Öle mittels Wasserdampf durch einige Stunden und hierauffolgendes Vermischen mit Entfärbungspulver etc., sowie Durchleiten des Öles durch Filter.

Vermischt man sodann derartig entfärbte Mineralöle mit Aluminiumpalmitat oder mit einer wie oben angegeben bereiteten Kalkseife, so werden stets schöne weiße Schmieren erzielt werden. Selbstverständlich kann man für Treibriemen nur Vaseline oder eine Verbindung von Vaseline mit neutralen Fetten oder Ölen anempfehlen, obwohl das basische Aluminiumpalmitat oder die Kalkseife (aus Harzöl und Kalkhydrat gekocht und heiß durch Leinen durchgeseiht) vorzügliche Schmiermittel liefern.

Die Vaseline als wirklicher Mineraltalg oder Mineralfett kann auch in Verbindung mit Degras, Talg, Fischthran etc. zum Schmieren und Konservieren von Leder, namentlich des schwarzen Leders, benutzt werden. (Rundschau Leitmeritz 11 831.)

Darstellung von bakterienfreien Maischen für Branntwein-, Preßhefe-, Bier- und Weinfabrikation, von C. Meyer. Die Bakterien werden aus den Maischen, in welchen sie anderenfalls später schädliche Nebengärungen hervorrufen würden, durch Filtration unter Zusatz eines voluminösen Niederschlages entfernt. Als solche Niederschläge werden angeführt: Eisen- und Thonerdehydrat, Eisenphosphat, die Phosphate und Silikate von Aluminium und Calcium, Calciumcarbonat, Kieselsäure, sowie auch Eiweiß und Stärkekleister. Man kann auch diese Niederschläge erst durch Wechselzersetzung in der Maische erzeugen, statt sie fertig gebildet zuzusetzen, oder Filterflächen mit ihnen zu überziehen und die Maische durch diese hindurchpressen. Vor Anwendung des Verfahrens auf saure Hefenmaische wird deren Milchsäure durch Calciumcarbonat abgestumpft und nach der Filtration durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. (D. P.).

Inhalt: Andés, L. E., Holzbeizen 347. — Arnold, C., Stickstoffbestimm. nach Kjeldahl 337. — Bassett, H., Einwirk. von Schwefelsäure auf Zinn 343. — Coloriano, Bildung der Nickelarseniate 342. — Coombs, E., Käufliche Pepsine 347. — Crookes, W., Über die Erde Yα 341. — Duggan, J. R., Bestimm. der diastat. Wirkung 344. — Ellenberger und A. Hofmeister, Verdauende Eigenschaften der Galle 347. — Engel, R., Löslichkeit der Chloride 340. — Fabre, Ch., Selenite des Kaliums und Natriums 339. — Figuier, A., Bildung von Salpetersäure und Cyanwasserstoffsäure bei der Verbrennung 337; Synthese der Cyanwasserstoffsäure 339. — Gladstone, J. H., Wachsen des Fadensilbers 344. — Herzog, Darst. von Vaseline 351. — Hönig, M., u. E. Zatzek, Einw. von Kaliumpermanganat auf unterschwefligs. Natron 342. — Joly, A., Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure 338. — Kossel, A., Chemie des Zellkernes 345. — Lecoq de Boisbaudran, Mosandrin von Lawrence Smith 341. — Marpmann, G., Erreger der Milchsäuregärung 344. — Meyer, C., Darst. v. bakterienfreien Maischen 352. — Pfeiffer, Th., Stoffwechselprodukte, Best. im Kot 347. — Rousseau, G., Manganate des Bariums und Strontiums 342. — Schotten, C., Gallensäuren 344. — Soltsien, P., Entbitterung der Lupinen 349. — Stewart, J., Wirkung und Anwendung des Naphtalins 348. — Veley, V. H., Reinigung von Leuchtgas 350.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Rosenfeld, M., Leitfaden für den ersten Unterricht in der anorganischen Chemie auf rein experimenteller Grundlage. Mit einem Anhange: Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Methodisch bearbeitet. Mit 58 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. (XII u. 183 S. M. 2,20; in Originaleinband, Halbleder mit Goldtitel M. 2,55.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

UNIVERSITY CALIFORNIA

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Mai 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. N. Hartley, *Untersuchungen über die Relation zwischen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbindungen und ihren Absorptionsspektren.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 685 bis 758; C.-Bl. 1885. 469.)

J. H. van t'Hoff, *Der chemische Gleichgewichtszustand im Gaszustande oder in verdünnten Lösungen.* Das vom Vf. unter dem Titel: „*Études de dynamique chimique*" herausgegebene Werk enthält u. a. folgende Materien: I. *Anwendung der Gesetze der Thermodynamik auf Lösungen bei halb durchgängigen Scheidewänden.* Erstes und zweites Gesetz der Thermodynamik. Verlauf der wiederkehrenden Umbildungen bei konstanter und verschiedener Temperatur. II. *Das Gesetz von Boyle bei verdünnten Lösungen. Arbeit, hervorgebracht durch eine isothermische Rückbildung.* Theoretischer Beweis des Boyle'schen Gesetzes bei verdünnten Lösungen. Experimenteller Beweis. Direkte Messung des osmotischen Druckes für verschiedene Konzentrationen. Versuche von Pfeffer. — Vergleich des osmotischen Druckes auf physiologischem Wege. Versuche von De Vries. — III. *Das Gay-Lussac'sche Gesetz bei verdünnten Lösungen.* Theoretischer Beweis für dasselbe. — Experimenteller Beweis. Direkte Messung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen; Versuche von Pfeffer. — Versuche von Soret, betreffend den Einfluſs der Temperatur auf die Osmose. — Physiologische Versuche von Donders und Hamburger. — IV. *Ausdruck für die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, zusammengefaſst für verdünnte Lösungen. Vereinfachung, welche sich bei Betrachtung der Molekulargröſse ergiebt. Druck eines Körpersystemes bei der Einheit der Konzentration.* — V. *Gleichgewichtsgesetz bei konstanter Temperatur im verdünnten Zustande.* — VI. *Gleichgewichtsgesetz bei verschiedener Temperatur im verdünnten Zustande.* — VII. *Bestimmung der Gröſse i* (in der Formel $\frac{C_{\prime}\Sigma a_{\prime} i_{\prime\prime}}{C\Sigma a i} = K$) *für in Wasser gelöste Körper.* 1. Bestimmung mit Hilfe der Löslichkeit gasförmiger Körper; 2. mit Hilfe der Dampfspannung; 3. mit Hilfe osmotischen Druckes; 4. Bestimmung mittels der Gefrierpunkte. Gegenseitige Kontrolle der angewandten Methoden. (Werte von i für Körper, welche dem Gesetze von Henry folgen; Versuche von Rault. Werte für i nach Verminderung der Spannung; Versuche von Rault. Werte für i nach den isotonischen Koëffizienten. Versuche von De Vries). — VIII. *Gleichgewicht in wässerigen Lösungen. A. Gleichgewicht bei konstanter Temperatur.* Diskussion der Versuche von Guldberg und Waage über die wechselseitige Zersetzung von Bariumsulfat und Kaliumcarbonat. — Versuche von Schlösing über die Löslichkeit des Barium- und Calciumcarbonates in Wasser bei Gegenwart von Kohlensäure. — Thermochemische Untersuchungen von Thomsen über das Gleichgewicht, welches beim Hinzufügen von Schwefelsäure zu einer verdünnten Natriumnitratlösung sich bildet. — Untersuchungen von Ostwald, betreffend die Bildung des Gleichgewichtes beim Zusammenbringen von Zinksulfat mit Salzsäure und Schwefelsäure, und bei der Einwirkung verschiedener Säuren auf Calciumoxalat. — Untersuchungen von

ENGEL über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonates in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser unter Druck. — Untersuchungen von LE CHATELIER über das Gleichgewicht, welches zwischen basischem Quecksilbersulfat und Schwefelsäure entsteht. — B. *Gleichgewicht bei verschiedener Temperatur.* Beobachtungen von PAUCHON über die Abnahme der Löslichkeit von Natriumsulfat oberhalb 33° C. im Vergleiche mit der entwickelten Menge durch Lösen des wasserfreien Salzes. — Beobachtungen von ALEXEJEFF über die Löslichkeitsabnahme des Butylalkohols und Essigäthers im Vergleiche mit der Temperatur und Wärmeentwicklung während der Lösung. — Analoge Beobachtungen von CHATELIER über das Brom, den Äther, Schwefelkohlenstoff und Nikotin. — Untersuchungen von ALEXEJEFF über die Löslichkeit des Isobutylalkohols, und von LE CHATELIER über das Calciumsulfat. — Anwendung der VAN T'HOFF'schen Theorie über das Gleichgewicht zwischen Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat, und über die Zersetzung des Jodids, $PbJ_2.2KJ.2H_2O$, durch Wasser. — IX. *Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante k und der Arbeitsgröfse E, welche die Verwandtschaft hervorzubringen vermag.* Versuche von JELLET über die Teilung der Salzsäure: 1. zwischen Chinin und Codeïn, 2. zwischen Codeïn und Brucin, 3. zwischen Brucin und Chinin. Anwendung der Theorie auf diese Erscheinungen. (Arch. Néerlandaises des Sciences exact. et nat. **20.** 239—302; Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 424—427.)

Henry E. Armstrong, *Einwirkung des elektrischen Lichts auf chemische Verbindungen.* Es ist zur Genüge bekannt, dafs verschiedene chemische Reaktionen unter dem Einflufs des Lichts eintreten, während sie unter sonst gleichen Bedingungen in der Dunkelheit ausbleiben. SCHRAMM's neueste Versuche haben gezeigt, dafs das Licht bei Reaktionen, die ebensogut im Hellen, als im Dunkeln stattfinden, doch auf den Gang der Reaktion einen wesentlichen Einflufs üben kann. So werden z. B. im Dunkeln durch Einwirkung von Chlor gechlorte Toluole gebildet; im Sonnenlicht dagegen Benzylchlorid. Äthylbenzol ist besonders empfindlich, indem durch Einwirkung von Brom, selbst im zerstreuten Tageslicht Bromäthylbenzol anstatt Äthylbrombenzol und im Sonnenlicht das Dibromid $C_6H_5CBr_2.CH_3$ gebildet wird; im Sonnenlicht giebt Pseudocumol hauptsächlich das Monobromid $C_6H_3(CH_3).CH_2Br$ und eine kleine Menge Dibromid $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$, während im Dunkeln Mono-, Di- und Tribrompseudocumol entstehen. ARMSTRONG hat, was zu erwarten war, gefunden, dafs das elektrische Licht dieselbe Wirkung ausübt; dies läfst sich leicht durch einen Vorlesungsversuch zeigen, indem das Produkt der Einwirkung von Brom auf Pseudocumol im Dunkeln nach der Entfernung des Bromwasserstoff keine Einwirkung auf eine alkoholische Lösung von Silbernitrat zeigt, während das unter dem Einflufs des elektrischen Lichts entstehende Produkt sofort darauf einwirkt. Es ist hierbei nötig, das Brom in den Kohlenwasserstoff, der der direkten Einwirkung des elektrischen Lichtes ausgesetzt ist, einzutröpfeln. (Chem. News **53.** 177—78. 9. [1.] April. London, Chem. Soc.)

Ludwig Boltzmann, *Über die von Pebal in seiner Untersuchung des Euchlorins verwendeten unbestimmten Gleichungen.* (LIEB. Ann. **232.** 121—24.)

Ludwig Boltzmann, *Zur Berechnung der Beobachtungen mit Bunsen's Eiskalorimeter.* (LIEB. Ann. **232.** 125—28.)

Ed. Seelig, *Molekularkräfte. Eine physikalisch-chemische Studie der verschiedenen Körperzustände.* Der Verf. bringt in dieser Schrift zuerst eine Reihe von Thatsachen zur Kenntnis, welche geeignet erscheinen, die den neueren Forschungen entsprechenden Gesichtspunkte über die Auffassung der verschiedenen Körperzustände kurz anzudeuten. Weiterhin kommt der die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeiten und Gasen betreffende Teil zur Besprechung, welcher die Verdichtung von Gas zu Flüssigkeit einerseits und den Übergang, bez. die Überführung von Flüssigkeit in Gas andererseits umfafst. (Dresden 1886.)

Thos. Carnelley, *Vermutungen über die Ursache des chemischen Gesetzes und über die Natur der chemischen Verbindungen.* (Chem. News **53.** 157—71, 169—72 und folgende.)

W. Ramsay und **Sydney Young,** *Bestimmung des Siedepunkts.* Die Vff. lenken die Aufmerksamkeit auf ihr, vor zwei Jahren (Phil. Trans. 1884. 471) empfohlenes Verfahren zur Bestimmung des Siedepunkts, welches darin besteht, die Thermometerkugel mit Baumwolle oder Asbest zu umgeben. Beim Destillieren einer reinen Flüssigkeit bleibt in dieser Weise die Temperatur durchaus konstant, weil während der Destillation immer eine kleine Menge Flüssigkeit mit der Thermometerkugel in Berührung ist. Bei gemischten Flüssigkeiten wird die leichter siedende von den Dämpfen der höher siedenden sehr rasch ausgetrieben, so dafs das Thermometer immer den wahren Siedepunkt angiebt. (Chem. News **53.** 177. 9. [1.] April. London, Chem. Soc.)

S. U. Pickering, *Einflufs der Temperatur auf die Verbindungswärme.* Der Vf. zeigt, dafs die Verbindungswärme bei der Aufnahme von Krystallwasser durch Salze, sowie die Bildungswärme der Doppelsalze von der Temperatur abhängig ist. (Chem. News **53.** 127—28. 12. [4.] März. London, Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

W. Ramsay und **Sydney Young,** *Über die Dampfspannung von Brom, Jod und Monochlorjod.* Nachdem die Vff. die Aufmerksamkeit auf die grofsen Abweichungen in den Angaben über den Schmelz- und Siedepunkt des Broms und Jods gelenkt haben, beschreiben sie ihre eigenen Beobachtungen.

Brom. Der Schmelzpunkt des Broms ist nach REGNAULT —7,3° und nach LIEBIG —25°: der Siedepunkt nach ANDREWS 58° und nach PIERRE 63°. Zwei Proben von Brom wurden nach vorgängiger Reinigung geprüft. Der direkt beobachtete Schmelzpunkt lag zwischen —7,0° und —7,45°. Die Vff. nehmen nach ihren Versuchen im allgemeinen den mittleren Schmelzpunkt —7,05° an. Der Siedepunkt der ersten Probe war 57,65° bei 749,9 mm und der der zweiten 58,85° bei 755,8 mm. Sie sind geneigt, die letzte Probe für etwas unrein zu halten und nehmen den korrigierten Siedepunkt 58° an.

Jod. Der Schmelzpunkt wurde zwischen 113,8° und 114,1° gefunden. Die Vff. betrachten 114,15° als die richtige Zahl. Der Siedepunkt war 184,61° bei 760 mm.

Für das Monochlorjod konnten keine übereinstimmenden Zahlen gefunden werden, wegen der grofsen Unbeständigkeit der Verbindung. (Chem. News **53.** 177. 9. [1.] April. London, Chem. Soc.)

H. Moissan, *Einwirkung von rotglühendem Platin auf die Phosphorfluoride.* Man weifs, mit welcher Leichtigkeit sich das Platin mit Phosphor verbindet, um damit ein Phosphid von grofser Schmelzbarkeit zu geben. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob unter diesen Bedingungen das Metall sich auch mit dem Fluor verbinden würde. Bei den ersten Versuchen wurde das Platin mittels des elektrischen Stromes erhitzt, welcher von drei Bunsen'schen Elementen geliefert wurde. Durch eine Abzweigung konnte man den Strom nach Belieben entweder durch einen Kupferdraht, welcher die beiden Pole verbindet, oder durch einen Platindraht von einer solchen Dicke leiten, dafs derselbe, von Luft umgeben, rotglühend wurde. Dieser Platindraht befand sich in einer Atmosphäre von Phosphorpentafluorid und wurde durch denselben Strom erhitzt. Alsbald schmolz das Platin, und im Phosphortrifluorid erhielt man dieselben Resultate. Der Versuch wurde dann in der Weise abgeändert, dafs man eine gröfsere Menge des Gases zur Reaktion bringen konnte. Statt des Platindrahtes wendete man Platinschwamm an, welcher zuerst im Wasserbad mit reiner Flufssäure einen Tag lang digeriert wurde, dann wusch man mit heifsem und zuletzt mit kaltem destillierten Wasser aus, bis alle Reaktion verschwunden war. Dieser Platinschwamm wurde hierauf geglüht und dann in eine Platinröhre von 0,8 m Länge gebracht, deren Enden mit zwei kurzen Platinröhren verbunden waren, durch welche das Gas ein- und ausströmte. Derjenige Teil des Apparates, welcher zur Rotglut erhitzt werden sollte, wurde in eine gut glasierte Porzellanröhre von gröfserem Durchmesser geschoben, die mit durchbohrten Korken an beiden Enden verschlossen war, so dafs ein ringförmiger Hohlraum entstand. Durch diesen konnte man einen Strom von Stickgas leiten.

Der Apparat wurde dann erhitzt und zuerst ein Strom Wasserstoff durch die Platinröhre geleitet, um alle fremden Gase zu beseitigen. Eine Stunde nachher ersetzte man den Wasserstoff durch Stickstoff und liefs den Platinschwamm darin erkalten. Während des ganzen Versuches wurde auch durch den ringförmigen Raum Stickstoff geleitet. Hierdurch wurde verhütet, dafs die Feuergase des Ofens die Platinwand durchdringen. Nachdem die Röhre so vorbereitet war, erhitzte man sie wieder zur Rotglut und leitete dann Phosphortrifluorid hindurch, welches über kaustischem, im Silbertiegel geschmolzenen Kali getrocknet worden war. Wenn der Apparat in dieser Weise gefüllt war, und man den Gasstrom anhielt, so bildete sich im Innern ein partielles Vakuum, indem das Fluorid vom Platin vollständig absorbiert wurde. Anders war das Resultat, wenn man eine Zeit lang das Gas im raschen Strom durchleitete; es bildete sich dann ein Gasgemenge, welches an der Luft rauchte und eine kleine Menge Phosphorpentafluorid enthielt, woraus zu schliefsen ist, dafs eine gewisse Menge des Fluors frei geworden und mit dem überschüssigen Trifluorid verbunden ist. Die Reaktion ist also dieselbe, wie die durch den elektrischen Induktionsfunken bewirkte.

Indessen besitzt das unter diesen Bedingungen gebildete Gas doch noch einige Besonderheiten. Es zersetzt sofort Jodkalium unter Abscheidung von freiem Jod; es greift

Quecksilber an und ätzt Glas. Wurde es nämlich in einem so gut als möglich getrockneten Glasballon aufgefangen, so wurden die Wände desselben nach zwei bis drei Tagen matt. Wenn man dann die Flasche unter Wasser öffnete, so entstand ein schwacher Niederschlag von Kieselsäure, woraus auf die Gegenwart einer geringen Menge von Fluorsilicium geschlossen werden darf. Wurde das Gas, welches die rotglühende Platinröhre durchströmt hatte, in eine Jodkaliumstärkelösung geleitet, so wurde diese stark gebläut. Da eine solche Bläuung durch sehr verschiedene Reagenzien hervorgebracht werden kann, so mufste man zuvor untersuchen, welche Einwirkung die beiden Phosphorfluoride für sich auf die Jodkaliumstärkelösung ausübten. Das Trifluorid wird davon nur sehr langsam absorbiert und bewirkt erst nach einigen Stunden eine Färbung. Das Pentafluorid bringt eine weinrote Färbung hervor, welche zuletzt in Violett übergeht. Ein Gemenge der beiden Gase endlich mit überschüssigem Trifluorid giebt keine augenblickliche Färbung, wie das oben erwähnte Gas. Trotzdem betrachtet der Vf. den Versuch nicht als entscheidend, die Färbung der Jodkaliumstärke tritt so leicht ein, dafs man dagegen etwas mifstrauisch sein mufs. Am entscheidenden ist noch der Angriff des Quecksilbers und des Glases.

Eine Wiederholung des Versuches mit Quecksilberpentafluorid gab dieselben Resultate.

Es ist demnach möglich, dafs bei dieser Zersetzung der Phosphorfluoride durch Platin ein geringer Anteil des Fluors mit dem Gasstrom entweicht und die oben angegebenen Reaktionen hervorbringt. Der Versuch läfst demnach erkennen, dafs durch das Platin nicht allein Phosphor fixiert wird, sondern dafs sich auch zugleich das dadurch frei gewordene Fluor bei hoher Temperatur mit dem Platin verbindet. Wird der aus dem Platinrohr genommene Platinschwamm, welcher teilweise geschmolzen ist, in einem Bleigefäfs mit Schwefelsäure erhitzt und jenes mit einer Glasplatte bedeckt, so läfst sich leicht die Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure nachweisen. Hieraus erklärt es sich, wenn man das Gas langsam durchleitet, dafs der Druck desselben im Rohr sich vermindert. (C. r. **102**. 760—66. [29.*] März.)

Alfred Sänger, *Über einige Äther und eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure.* (Lieb. Ann. **232**. 1—42. Ende Febr. [15. Nov. 1885.] Jena.)

Theodor Salzer, *Über Unterphosphorsäure.* 4. Abhandl. (Lieb. Ann. **232**. 114—21. Ende Febr. [Dez. 1885.] Worms.)

Walcott Gibbs, *Untersuchungen über zusammengesetzte anorganische Säuren.* (Fortsetzung vergl. **86**. 291.) Die Salze der Arsenigwolframsäure werden durch Kochen von Arsenoxyd mit konzentrierten Lösungen von sauren Wolframaten erhalten; die arsenige Säure soll dabei im Überschufs sein. Die Salze dieser Reihe sind entweder farblos oder schwach gelb; in saurer Lösung sind sie schwer oxydierbar, absorbieren aber bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses Sauerstoff aus der Luft und gehen in die Arsensäurewolframate über. Letztere sind schwerer löslich, als die Arsenigsäuredoppelsalze, welche sehr stabil, wohl charakterisiert und nach der allgemeinen Formel $mWO_3.nAs_2O_3.pR_2O$ zusammengesetzt sind, wobei n gewöhnlich gröfser als 1 ist.

Für die Analyse der Salze ist zu beachten, dafs aus den Lösungen Schwefelwasserstoff Arsensulfid unter merkbarer Reduktion von Wolframtrioxyd fällt. Man wiegt das Arsensulfid auf dem Asbestfilter von Gooch. Das Wolfram wird im Filtrat durch Mercuronitrat in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die arsenige Säure kann auch durch Jod bestimmt werden.

Vf. beschreibt folgende Salze:

9 : 1 wolframarsenigsaures Ammoniak, $18WO_3.2As_2O_3.7(NH_4)_2O + 18H_2O$;
9 : 1 wolframarsenigsaures Barium, $9WO_3.As_2O_3.4BaO + 21H_2O$;
16 : 8 wolframarsenigsaures Natrium, $16WO_3.8As_2O_3.9Na_2O + 55H_2O$.

Die *molybdänsäurearsenigsauren Salze* werden unter den nämlichen Bedingungen wie die vorigen gebildet und sind nach der allgemeinen Formel $mMO_3.nAs_2O_3.pR_2O$ zusammengesetzt; sie krystallisieren oft sehr gut. Die arsenige Säure kann man in diesen Salzen durch Oxydation mittels Brom bei Gegenwart überschüssigen Alkalis und Fällen als Ammoniummagnesiumarsenat bestimmen. Am besten ist aber die Titration mit Jod unter Hinzufügen von Alkalidicarbonat. Arsenige Säure kann nicht von der Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoff getrennt werden, aber die Trennung läfst sich in einigen Fällen bewerkstelligen durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak, Zufügen von Salmiak und Fällen mit Chlorbarium. Das Bariummolybdat wird dann geglüht und auf einem Asbestfilter gewogen.

Beschrieben werden folgende Salze:

8 : 2 molybdänsäurearsenigsaures Barium, $8MO_3.2As_2O_3.3BaO + 13H_2O$.
12 : 15 molybdänsäurearsenigsaures Ammonium, $12MO_3.5As_2O_3.3(NH_4)_2 + 24H_2O$.
6 : 3 molybdänsäurearsenigsaures Mangan, $6MO_3.3As_2O_3.2MnO + 6H_2O$. Dieses Salz ist orangefarben, es existiert aber auch ein gelbes Salz, welches 15 Mol. Wasser enthält.

Ein Zinksalz hatte die Zusammensetzung $6MO_3.3As_2O_3.2ZnO + 6H_2O$, ein Kupfersalz $6MO_3.3As_2O_3.2CuO. + 6H_2O$.

Wolframsäurephosphorigsaure Alkalisalze entstehen bei der Einwirkung von phosphoriger Säure und Salzsäure auf Metawolframate höherer Reihen und sind besser charakterisiert als die entsprechenden Molybdändoppelsalze:

22 : 4 : 6 wolframsäurephosphorigsaures Ammonium, $22WO_3.4PO_3H_3.6(NH_4)_2O + 25H_2O$.

32 : 16 : 5 wolframsäurephosphorigsaures Kalium, $32WO_3.16H_3PO_3.5K_2O + 46H_2O$ und das *22 : 8 : 2 Natriumdoppelsalz*, $22WO_3.8H_3PO_3\ 2Na_2O + 35H_2O$.

Die *molybdänsäurephosphorigsauren Salze* hatte Vf. früher beschrieben; in der vorliegenden Abhandlung ward ein neues von der Formel $24MO_3.4H_3PO_3.4(NH_4)_2O + 25H_2O$ erwähnt.

Wolframsäureantimonigsaure Salze, $mWO_3.nSb_2O_3.pR_2O$, erhält man durch Kochen des sauren wolframsauren Natriums mit Antimonoxyd oder am besten aus frischgefälltem Antimonoxychlorid und Alkalimetawolframaten in der Siedehitze. Das Natronsalz ist nach dem Eindampfen der Lösung gelb und sirupartig und setzt sich mit Kalium- und Ammoniumsalzen zu gelben öligen Massen um, welche im Überschufs der letzteren Salze schwer, dagegen im Wasser leicht löslich sind. Das 11 : 3 Bariumsalz, $22WO_3.6Sb_2O_3.4BaO + 36H_2O$, fällt als blafsgelber Niederschlag von undeutlicher Krystallisation beim Umsetzen der Lösungen des Natriumsalzes mit Bariumchlorid.

Die *molybdänsäureantimonigsauren Salze* bilden sich leicht durch Kochen von Antimonoxychlorid mit sauren Molybdaten.

17 : 3 Antimonigsäuremolybdat $17MO_3.3Sb_2O_3.6(NH_4)_2O + 21H_2O$ bildet matt grünlichgelbe körnige Krystalle und ist in kaltem Wasser nicht löslich.

24 : 1 : 2 : 5 phosphorigsäurephosphowolfromsaures Natrium, $24WO_3.2PO_3H_3.P_2O_5.5K_2O + 13H_2O$, erhielt man durch Fällen eines Gemisches von phosphoriger Säure, Orthophosphorsäure und 12 : 5 Natriumwolframat mit Bromkalium. Es liefert mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, welcher beim Kochen dunkel wird und schliefslich eine tief schokoladenbraune Farbe annimmt, mit Mercuronitrat eine blafsgelbe undeutlich krystallinische Fällung. Das Salz löst sich sehr schwer in Ammoniak enthaltendem Wasser, aber leicht in Alkalicarbonaten. Salzsäure erzeugt in den Lösungen einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

72 : 3 : 2 : 9 phosphorigsäurephosphomolybdänsaures Ammon, $72MO_3.2PO_3H_3.3P_2O_5.9(NH_4)_2O + 38H_2O$, entsteht beim Zusammenbringen der aus Phosphortrichlorid und kaltem Wasser restierenden Flüssigkeit mit 10 : 2 Ammoniumphosphomolybdat.

26 : 4 : 2 Kaliumphosphohypophosphowolframat, $26WO_3.2PO_3H_3.4P_2O_5.9K_2O.Na_2O + 43H_2O$ entsteht beim Kochen von 24 : 1 Natriumphosphowolframat mit einem Überschufs von unterphosphoriger Säure und Fällen des matt blauen Filtrates mit Bromkalium.

Von *Arsenigsäurephosphowolframaten* werden beschrieben: *32 : 14 : 3 : 10 Kaliumarsenigsäurephosphowolframat*, $32WO_3.14As_2O_3.3P_2O_5.10K_2O + 28H_2O$, *12 : 2 : 2 : 6* das *Kaliumnatriumsalz*, $12WO_3.2As_2O_3.2P_2O_5.5K_2O.Na_2O + 15H_2O$, *60 : 1 : 4 : 7* das *Kaliumsalz*, $60WO_3.As_2O_3.4P_2O_5.7K_2O + 55H_2O$.

Die *Arsenigsäurearsenowolframate* sind krystallinisch, das *21 : 1 : 4 : 10 Kaliumsalz*, $21WO_3.As_2O_5.4As_2O_3.10K_2O + 26H_2O$, bildet einen weifsen krystallinischen Niederschlag. (Fortsetzung folgt.) Amer. Chem. Journ. **7**. 313—38.)

J. W. Mallet, *Explosives Eis*. Das mit Kohlensäure unter Druck gesättigte Wasser in einem aus zwei Glaskugeln bestehenden Kohlensäureapparat bekannter Konstruktion war gefroren und hatte die 7—8 mm dicke Glaswand mit Heftigkeit zersprengt. Beim Auftauen des Eisklumpens wurden unter fortwährendem Krachen haselnufs- und wallnufsgrofse Eisstücke mehrere Fufs weit hinweg geschleudert. In der Masse des Eises waren zahlreiche kleine Hohlräume verstreut, welche mit stark komprimierter Kohlensäure gefüllt waren. Der Druck innerhalb derselben mufs ein sehr beträchtlicher gewesen sein, da der in dem gefüllten Apparat ursprünglich herrschende Druck noch durch die Ausdehnung des Eises beim Frieren sehr bedeutend erhöht worden ist. Der Vf. hält es deshalb nicht für unmöglich, dafs bei der niedrigen Temperatur ein Teil der Kohlensäure sogar flüssig geworden ist. Durch die Ausdehnung des Gases im warmen Zimmer erklären sich die Ex-

plosionen. Die ganze Erscheinung erinnert genau an das Verhalten des Quarzes von Branchville in Connecticut, in welchem sich zahlreiche mikroskopische Höhlungen finden, die zum Teil mit flüssiger Kohlensäure angefüllt sind. (Amer. Chem. Journ. 7. Nr. 6.)

Charles Fabre, *Thermische Untersuchungen über die Selenide des Kaliums und Natriums. 1. Bildungswärme der gelösten Natriumselenide aus gelöstem Natron und wässeriger Selenwasserstoffsäure.* Letztere enthielt $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ Äq. Säure auf 1 l Wasser. Die Natronlösungen waren denen der Säure äquivalent. Es wurde für 1 Äq. bei mittlerer Temperatur von 13° gefunden: im Mittel + 3,80 cal. Ein zweites Äquivalent Selenwasserstoffsäure gab nahezu die gleiche Wärmeentwicklung, nämlich bei 14° im Mittel + 3,56 cal.

2. Bildungswärme des Natriumselenids aus gasförmigem Selenwasserstoff und gelöstem Natron. 600 ccm Natronlösung ($^1/_4$ Äq. in 1 l Wasser) wurden auf 3,764 g und 2,250 g gasförmigen Selenwasserstoff zur Einwirkung gebracht. Man erhielt im Mittel für 1 Äq.: + 8,36 cal.

3. Lösungswärme der Natriumselenide. a. NaSe . 16HO. In 500 ccm Wasser wurden 3,210 g und 7,770 g Salz gelöst. Man erhielt bei 14° für 1 Äq. im Mittel: —11,00 cal.

b. NaSe. 9HO. Man löste 5,20 g und 9,784 g Salz in 500 ccm Wasser bei 12° und erhielt im Mittel: —5,295 cal.

c. NaSe. 4,5HO. Es wurden gelöst 1,793 und 3,70 g Salz in 500 ccm bei 13°. Resultat: — 3,93 cal.

d. NaSe, durch Lösen von 1,341 g und 4,395 in 500 ccm Wasser von 14° erhielt man im Mittel: + 9,31 cal.

4. Bildungswärme des Kaliumselenids, gelöst in Wasser aus gelöstem Kali und wässeriger Selenwasserstoffsäure. Der Gehalt der Säure schwankte zwischen $^1/_{30}$ und $^1/_{60}$ Äq. auf 1 l Wasser. Sie gab mit äquivalenten Mengen Kali im Mittel: + 3,76 cal. Ein zweites Äquivalent Säure ergab wiederum fast dasselbe Resultat: + 3,385 cal.

5. Bildungswärme des Kaliumselenids aus gasförmigem Selenwasserstoff und gelöstem Kali. Man liefs 3,5815 g und 5,0155 g Selenwasserstoffgas auf 600 ccm Kalilösung ($^1/_4$ Äq. in 1 l) einwirken und erhielt bei 14,5° im Mittel: + 8,46 cal.

Lösungswärme der Kaliumselenide. a. KSe. 19HO; zwei Versuche mit 4,75 g und 3,500 g Salz in 500 ccm Wasser gelöst ergaben im Mittel bei 14° im Liter: —14,65 cal.

b. KSe, 14HO; 1,920 g und 5,294 g in 500 ccm Wasser von 13° gaben für 1 Äq. im Mittel: —10,22 cal.

c. KSe. 9HO. Gelöst wurden 1,8225 g und 9,612 g in 500 ccm Wasser von 14°. Man erhielt für 1 Äq. Salz im Mittel: —9,60 cal.

d. KSe. Das Salz konnte trotz aller Vorsichtsmafsregeln nicht ganz rein erhalten werden. Die Resultate sind deshalb nicht ganz genau. Zwei Versuche mit 2,661 g und 2,965 g Salz in 500 ccm Wasser von 13° gelöst ergaben für 1 Äq. KSe im Mittel: + 4,27 cal.

Wenn man mit den obigen Resultaten die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure aus ihren Elementen

H Gas + Se fest = H S Gas . . . . —2,7 cal (HAUTEFEUILLE)

vergleicht, so lassen sich wichtige Folgerungen daraus ableiten, von denen der Vf. die folgenden hervorhebt.

1. Lösungswärme der Selenwasserstoffsäure. Nach den obigen Angaben hat man die Gleichungen:

NaO. HO gelöst + HSe Gas = NaSe gelöst + HO flüssig . . + 8,36 cal.
NaO. HO gelöst + HSe gelöst = NaSe gelöst + HO flüssig . . + 3,80 cal.

Die Differenz + 4,56 giebt die Lösungswärme der Selenwasserstoffsäure im Wasser.

Andererseits ergeben die Versuche mit Kali:

KO. HO gelöst + H Se Gas = KSe gelöst + HO flüssig . . + 8,46 cal.
KO. HO gelöst + H Se gelöst = KSe gelöst + HO flüssig . . + 3,76 cal,

woraus sich die Differenz + 4,70 berechnet. Das Mittel aus beiden Zahlen ist 4,63 cal für HSe = 40,4 g.

2. Bildungswärme der Selenide aus den Elementen. Aus den folgenden beiden Cyklen berechnet sich:

Erster Cyklus.

Na + Se = NaSe fest	x
H Gas + O Gas = HO flüssig	+ 34,50 cal
NaSe fest + HO flüssig = NaSe gelöst . .	+ 9,31 „
Summe	x + 43,81 cal.

Zweiter Cyklus.

Na + O + aq = NaO gelöst	+ 77,60 cal
H + Se fest = HSe Gas	— 2,70 „
HSe Gas + NaSe gelöst = NaSe gelöst + HO flüssig	+ 8,36 „
Summe	+ 83,26 cal.
x = 83,26—43,81	39,45 cal.

Führt man dieselbe Rechnung für das Kaliumselenid aus, so erhält man:

K fest + Se fest = KSe fest . . . . . 49,17 cal.

Die Differenz zwischen den Bildungswärmen des Kalium- und Natriumselenids, +9,7 cal, weicht wenig von der ab, welche Sabatier für die entsprechenden Sulfide gefunden hat (+7,1 cal); zwischen den Chloriden besteht die Differenz: +8,3; zwischen den Bromiden +9,7; zwischen den Jodiden +11,2 und zwischen den Cyaniden +7,2 cal. Alle diese Zahlen gehören derselben Gröfsenordnung an. (C. r. **102.** 703—6. [22.*] März.)

V. H. Veley, *Über einige Schwefelverbindungen des Bariums.* Durch synthetische und analytische Versuche zeigt der Vf., dafs das Monohydrat des Bariumhydroxyds durch Schwefelwasserstoff in Bariummonosulfid:

$$Ba(OH)_2.H_2O + H_2S = BaS + 3H_2O$$

umgewandelt wird. Eine wässerige Lösung von Bariumhydroxyd geht durch Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bariumhydrosulfid über, welches sich daraus in Krystallen von der Zusammensetzung $Ba(SH)_2 4H_2O$ ausscheidet. Diese Verbindung ist weit beständiger, als die entsprechende des Calciums.

Eine warme gesättigte Lösung von Bariumhydrosulfid löst Schwefel auf und giebt damit eine rote Lösung, aus welcher Bariumtetrasulfid, $BaS_4.2H_2O$, krystallisiert.

Bariumhydroxyhydrosulfid absorbiert Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines unbeständigen Bariumthiocarbonates. (Chem. N. **53.** 178. 9. [1.] April. London, Chem. Soc.)

P. Didier, *Über die Wolframate und Chlorowolframate des Cers.* Der Vf. hat durch Schmelzen von wolframsaurem Natron mit Cerchlorid folgende Salze dargestellt:

$CeO.WoO_3$; $3(CeO.WoO_3) + CeCl$; $3(Ce_3O_2Cl)2WoO_3$ (mit Ce = 47 und O = 8),

auch ein Cermolybdat, $CeOMoO_3$ wurde auf ähnlichem Wege gewonnen. (C. r. **102.** 823 bis 825. [5.*] April.)

J. R. Strohecker, *Die Ceritoxyde in praktischer Anwendung.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 260—64.)

J. R. Strohecker, *Ceritoxyde, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 132—40.)

Samuel Rideal, *Einwirkung von Ammoniak auf Chromyldichlorid.* Trocknes Ammoniak giebt mit Chromyldichlorid Salmiak, Stickstoff und braunes Chromoxyd nach der Gleichung:

$$3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2 + Cr_2O_3.CrO_3.$$

Es werden keine Additionsprodukte oder Chromammoniumbasen gebildet, wenn der Dampf des Chromyldichlorides in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck verbrennt. Diese Erklärung der Reaktion stimmt mit der Beobachtung von Persoz überein, dafs 20,98 Tle. Chromyldichlorid 79,1 Ammoniak absorbieren. (Chem. N. **53.** 165. 2. April. [18. März.] London, Chem. Soc.)

Kubel, *Über Magnesiumacetat.* Der Vf. beschreibt die Darstellung des krystallisierten Salzes aus Magnesiumcarbonat. Er erhielt meist sehr schön ausgebildete, oft mehrere Zentimeter lange Krystalle. Dieselben halten sich in gewöhnlicher Zimmerluft unverändert, werden aber in feuchter Luft feucht und zerfliefsen schliefslich. Ihre Zusammen-

setzung ist $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4 H_2O$. Da man bei der Verwendung dieses Salzes meist von der leicht herzustellenden Lösung ausgehen wird, so hat Vf. eine Tabelle entworfen, welche den Gehalt der Lösung an krystallisiertem Salze neben dem entsprechenden spezifischen Gewichte bei 15° angiebt.

Tabelle über das spezifische Gewicht einer 1- bis 50 prozentigen Lösung von krystallisiertem Magnesiumacetat, $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4 H_2O$.

Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht
1	1,0038	26	1,0992
2	1,0076	27	1,1030
3	1,0113	28	1,1068
4	1,0151	29	1,1107
5	1,0188	30	1,1145
6	1,0226	31	1,1184
7	1,0264	32	1,1224
8	1,0302	33	1,1263
9	1,0339	34	1,1305
10	1,0377	35	1,1346
11	1,0415	36	1,1387
12	1,0453	37	1,1429
13	1,0490	38	1,1472
14	1,0528	39	1,1515
15	1,0566	40	1,1559
16	1,0605	41	1,1603
17	1,0644	42	1,1647
18	1,0684	43	1,1692
19	1,0723	44	1,1737
20	1,0762	45	1,1782
21	1,0800	46	1,1828
22	1,0839	47	1,1874
23	1,1429	48	1,1921
24	1,1472	49	1,1968
25	1,1515	50	1,2015

(Arch. Pharm. [3.] **24.** 158—61.)

A. Ditte, *Verbindung der Vanadinsäure mit Sauerstoffsäuren.* Der Vf. beschreibt die Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure, $VO_5.3 SO_3.3 HO$; mit Phosphorsäure, $VO_5.PO_5.14 HO$ und $2 VO_5.3 PO_5.9 HO$; mit Arsensäure, $VO_5.AsO_5.18 HO$ und $VO_5.AsO_5.14 HO$; mit Jodsäure, $2 VO_5.3 JO_5.18 HO$, und mit Molybdänsäure, $VO_5.8 MO_3.5 HO$. (C. r. **102.** 757—59. [29.*] März.)

4. Organische Chemie.

Richard Anschütz, *Neue Methode zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 898—99.)

Louis Henry, *Über das Dioxäthylmethylen.* In seiner Arbeit über einige Methylenderivate (**85.** 808) hat der Vf. das Diäthoxylmethan, $H_2C—(OC_2H_5)_2$, beschrieben, welches durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumäthylat entsteht. Hierauf ist eine Prioritätsreklamation von W. H. Greene (S. 211) erschienen, worin dieser angiebt, dafs er den Körper bereits im Jahre 1879 durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Natriumäthylat dargestellt und beschrieben hat. Der Vf. gesteht zu, diese Arbeit übersehen zu haben, was um so verzeihlicher ist, als das Dioxäthylmethylen von Greene weder in den Tabellen der Kohlenstoffverbindungen von Richter (1884), noch in der ersten Auflage von Beilstein's Handbuch aufgenommen worden ist. In der zweiten Auflage des letzteren findet es sich allerdings (S. 746), aber diese Lieferung war zu der Zeit, als sich Henry mit dem Körper beschäftigte, noch nicht erschienen.

Das von Greene untersuchte Produkt siedet bei 89° und hat das spezifische Gewicht 0,851 bei 0°. Der Vf. gab seinem Produkte das spezifische Gewicht 0,8275 bei 16,7° und den Siedepunkt 82—83° (nicht korrigiert). Diese Differenzen scheinen nach Greene

anzudeuten, dafs der von dem Vf. dargestellte Körper nicht rein war. Letzterer veröffentlicht deshalb die Resultate der von ihm ausgeführten Analysen, welche 57,12 und 57,73 C, 11,40 und 12,10 H ergaben, während die Formel 57,69 C und 11,54 H verlangt. Der Alkohol, das einzige fremde Produkt, welches in dem analysierten Körper enthalten sein konnte, giebt 52,17 C und 13,04 H.

Da die Siedepunkte für den Vf. in anbetracht seiner laufenden Untersuchungen ein besonderes Interesse haben, so beabsichtigt er, auf diese Verbindung nochmals zurückzukommen. (Bull. Paris **45**. 337—39. 20. März.)

A. Bartoli und **E. Stracciati**, *Über die physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n+2} *des amerikanischen Petroleums*. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen mit steigendem Molekulargewichte folgendes Verhalten:

1. Die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 30° und zwischen 0° und der Siedetemperatur nehmen regelmäfsig ab.

2. Die Molekularvolume beim Siedepunkte sind nicht denen gleich, die man nach der Kopp'schen Regel berechnet. Einer Vermehrung von CH_2 entspricht nicht immer die gleiche Zunahme des Molekularvolums, und die Differenzen sind höher, als die Fehlerquellen.

3. Die Kapillaritätskonstanten a^2 und α, gemessen bei gewöhnlicher Temperatur, wachsen kontinuierlich. Diese Thatsache steht im Widerspruche mit der von Wilhelmy gegebenen Regel.

4. Die Reibungskoeffizienten bei 22—23° wachsen rasch und mit grofser Regelmäfsigkeit.

5. Der Brechungsindex, gemessen für D, wächst regelmäfsig.

6. Sämtliche Kohlenwasserstoffe haben nahezu die gleiche spez. Wärme.

7. Sie leiten den elektrischen Strom nicht.

8. Ihr spez. Induktionsvermögen folgt der Regel von Maxwell.

Die Vff. stellen die erhaltenen Zahlen, aus denen die oben gegebenen Regeln abgeleitet sind, in einer Tabelle zusammen. (Ann. Chim. Phys. [6.] **7**. 375—83.)

A. Gorboff und **A. Kessler**, *Über die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodmethylen*. Die Vff. haben vor einigen Jahren (Bull. Petersbourg **28**. 463) gezeigt, dafs die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform zur Bildung von Dimethakrylsäure führt, gleich wie nach Butlerow's Untersuchungen sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform Akrylsäure bildet. Dimethakrylsäure verhält sich zum Isobutylalkohol ganz ebenso, wie Akrylsäure zu Äthylalkohol. Die Reaktion von Alkoholaten auf Jodoform scheint demnach eine allgemeine zu sein, und es ist deshalb von Interesse, den Mechanismus der hier stattfindenden Synthese näher zu erforschen. Zu diesem Zwecke haben die Vff. eine eingehende Untersuchung der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform unternommen. Die Reaktion erwies sich als höchst kompliziert: es entstehen zahlreiche Substanzen. Aufser Dimethakrylsäure ist die Bildung von Isobuttersäure und einer anderen noch nicht näher untersuchten Säure konstatiert. Andererseits entsteht eine Reihe neutraler Produkte, von denen bis jetzt mit Sicherheit Jodmethylen und Methylisobutyläther erkannt sind.

Bie Bildung dieser letzteren Verbindung führte zur Vermutung, dafs das Jodmethylen, welches als Reduktionsprodukt des Jodoforms auftritt, seinerseits zu Jodmethyl reduziert wird, welch letzteres mit dem Alkoholat den Äther bildet. Dafs Jodmethylen mit Isobutylat in Wechselwirkung tritt, war höchst wahrscheinlich, weil die Menge des ersteren bei veränderten Bedingungen bedeutend variierte. Die Vff. wandten sich deshalb zum Studium der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodmethylen. In Folgendem sind die in dieser Richtung gewonnenen Resultate beschrieben.

Der zur Reaktion angewandte Isobutylalkohol war über Ätzbaryt entwässert und siedete bei 107,5—108°. Das Jodmethylen, nach Bayer's Methode bereitet, destillierte bei 180—182° unter unbedeutender Zersetzung und besafs den von Butlerow angegebenen Schmelzpunkt. Auf je 100 g Jodmethylen wurden 190 g Isobutylalkohol und 19 g Natrium (ein kleiner Überschufs) genommen. Im ganzen wurden 500 g Jodmethylen verarbeitet. Die Reaktion wurde auf folgende Weise ausgeführt.

In die auf ungefähr 100° erwärmte Lösung des Isobutylats, welche in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben sich befand, wurde das Jodmethylen durch einen Kugeltrichter allmählich zugegossen. Die Reaktion trat sofort ein: die Lösung begann zu sieden, Jodnatrium schied sich aus, und es entwichen geringe Mengen von Gas, welches sich als Isobutylen erwies. (Die Natur desselben wurde durch Überführung in Isobutyljodid und Umsetzung des letzteren in Trimethylcarbinol festgestellt). Nach Zusatz der abgewogenen Menge Jodmethylen wurde der Kolben im Paraffinbade drei Stunden lang erhitzt, darauf der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und die abgeschiedenen

Schichten getrennt. Die obere, welche zum gröfsten Teile aus Isobutylalkohol bestand, wurde mit geglühter Pottasche entwässert und fraktioniert. Nach wiederholten fraktionierten Destillationen (bei dem unter 170° siedenden Anteile wurde WINSINGER's Dephlegmator angewandt) teilte sich die Flüssigkeit in folgende Fraktionen: I. 57—68° (19 g), II. 68—106° (8 g) III. 106—110° (Isobutylalkohol), IV. 110—162° (24 g), V. 162—169° (175 g) und VI. einen Rest (über 169°), welcher eine Substanz enthielt, die unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillierte.

Durch weiteres Fraktionieren des bei 57—68° übergegangenen Anteils wurde ein Körper vom Siedepunkte 58,5—60,5° isoliert. Dem Siedepunkte und allen übrigen Eigenschaften nach erwies er sich als Methylisobutyläther, den die Vff. schon früher bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform erhalten hatten).[1]

Aus dem zwischen 162—169° übergegangenen Anteile wurde eine Verbindung vom Siedepunkte 163—164° ausfraktioniert. Diese Substanz, das Hauptprodukt der Reaktion ist Diisobutylmethylenäther, — $CH_2(OC_4H_9)_2$. Dampfdichte gef. 5,74, ber. 5,54.

Der Diisobutylmethylenäther stellt eine wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch vor. In Wasser ist er fast unlöslich, mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar. Durch Säuren wird er sehr leicht gespalten. So löst er sich z. B. in Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen, wobei der charakteristische Geruch von Oxymethylen auftritt.

Was den obenangeführten höher als 169° siedenden Rest anbetrifft, so wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck eine geringe Menge einer zwischen 125—130° übergehenden (bei ungefähr 40 mm Druck) Flüssigkeit erhalten, die sich wahrscheinlich mit einem bei der Reaktion des Jodoforms auf Isobutylat auftretenden analogen Produkt identisch erweisen wird.

Da ein vorläufiger Versuch dargethan hatte, dafs sich bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodmethylen organische Säuren bilden, so wurde die sich beim Versetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser bildende Schicht ebenfalls untersucht. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade eingeengt (um den Isobutylalkohol zu verjagen) mit Phosphorsäure im Überschusse versetzt und destilliert. Das Destillat war eine klare Flüssigkeit, auf deren Oberfläche ölige Tropfen schwammen. Dasselbe wurde mit Soda neutralisiert (die Öltropfen lösten sich dabei völlig auf) und zur Trockne eingedampft. Die so erhaltenen Salze wurden durch Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 auf 1 Tl. H_2O) zerlegt, die abgeschiedene ölige Schicht (welche ungefähr 7 g wog) abgehoben und destilliert. Die Flüssigkeit fing bei 100° an zu sieden; das Thermometer stieg ziemlich rach auf 150° und zeigte längere Zeit 151—156° an, bei 160° wurde die Vorlage gewechselt, bis 170° destillierte noch eine kleine Menge Flüssigkeit, wobei im Destillationsapparat ein scheinbar nicht unzersetzt destillierender Rest (ungefähr 1 g) zurückblieb. Der bis 160° übergegangene Anteil bestand aus — Isobuttersäure mit Beimengung von Wasser. Das mittels $CaCO_3$ hergestellte Calciumsalz bildete lange nadelförmige Krystalle.

Der im Destillierapparat zurückgebliebene Rest besafs ähnliche Eigenschaften, wie die bei Einwirkung von Isobutylat auf Jodoform erhaltene Säure, welche noch nicht näher untersucht ist. Auf die Gleichheit der Säuren deuten auch die bei der Bestimmung des Silbergehalts in den Silbersalzen gefundenen Zahlen.

Fafst man die oben angeführten Thatsachen zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, dafs bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodmethylen (in Isobutylalkohol gelöst) gleichzeitig zwei Prozesse verlaufen. Erstens erfolgt im Jodmethylen die Substitution von zwei Atomen Jod, durch Isobutyloxylgruppen, wodurch der Diisobutylmethylenäther gebildet wird. Dieser normale Vorgang ist bei den angegebenen Bedingungen bei weitem der vorherrschende. Zweitens wird das Jodmethylen zu Jodmethyl reduziert, welches mit Isobutylat den Methyläther bildet. Die neben der Reduktion verlaufende Oxydation führt zur Bildung von Isobuttersäure und bedingt auch wahrscheinlich die Entstehung der zweiten Säure, sowie des hoch siedenden Öles. (Bull. de l'Acad. Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg **30**. 346—50. Ende Februar. [20. Mai 1885.] St. Petersburg.)

---

[1] Da sie die zur Feststellung der Natur dieses Äthers gehörigen Thatsachen noch nicht veröffentlicht haben, so halten sie es für nötig, dieselben hier kurz anzuführen. Beim Zersetzen des Äthers mit Jodwasserstoffsäure wurden aus 5 g —17 g Jodür erhalten, welches sich beim Fraktionieren in eine bei 45—47° siedende Flüssigkeit, Jodmethyl, und eine bei 118—120° siedende, Jodisobutyl, teilte. Die Dampfdichtebestimmung (nach HOFMANN) ergab bei 100° (im Wasserdampfe) 2,95 und bei 22° —3,01. Die Theorie fordert 3,03. Der Siedepunkt des Äthers liegt bei 59° (B = 741 mm).

H. Carette, *Über die Oxydation der Fettsäuren.* Wie der Vf. neuerdings (S. 118) gezeigt hat, giebt Sebacinsäure bei der Oxydation normale Propylendicarbonsäure. Da die Sebacinsäure sich unter den Oxydationsprodukten der Fette findet, so ist es wahrscheinlich, dafs die normale Propylendicarbonsäure auch bei der Oxydation der in den Fetten enthaltenen Säuren auftritt. Der Vf. hat deshalb zunächst Stearin- und Palmitinsäure der Oxydation unterworfen.

In einem Ballon von 3 l Inhalt, welcher mit einem Rückflufskühler versehen ist, wurden neun Tage lang hintereinander 115 g des rohen Fettsäuregemisches, welches auf industriellem Wege erhalten wird, mit 1500 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 erhitzt. Nach dieser Zeit war die Ölschicht vollständig verschwunden, man destillierte den gröfsten Teil der Salpetersäure ab, trocknete den Rückstand im Wasserbade und setzte von Zeit zu Zeit Wasser hinzu, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen. Das Produkt ist in der Wärme halbflüssig, in der Kälte fest. Es wurde mit Äther aufgenommen und filtriert. Durch Destillation der ätherischen Lösung erhielt man ein im Wasserbad schmelzendes Säuregemenge. Dasselbe wurde im warmen Wasser gelöst und durch Baryt neutralisiert, wobei sich ein Niederschlag bildete, der sich bei näherer Untersuchung als Bariumsuccinat erwies. Die hiervon abgeschiedene Flüssigkeit war kaum gefärbt. Sie wurde filtriert und mit Alkohol versetzt, wobei sie sich wie die bei der Oxydation der Sebacinsäure erhaltene Flüssigkeit verhielt. Bei gleicher Behandlung gab sie schliefslich eine sehr gute Krystallisation von propylendicarbonsaurem Barium mit 10 Äq. Wasser. Hieraus konnte die normale Dicarbonsäure leicht dargestellt werden, welche bei 96° schmilzt. Da in dem oben genannten Fettsäuregemisch auch Oleïnsäure enthalten ist, so wurde diese einer ähnlichen Behandlung unterworfen, und zwar mit gleichem Resultat; auch sie lieferte normale Propylendicarbonsäure.

Dieses Resultat scheint einiges Licht auf die zahlreichen Widersprüche zu werfen, denen man in den Publikationen verschiedener Autoren über die Oxydation der Fette begegnet. Im Jahre 1837 fand Laurent unter den Oxydationsprodukten unreiner Oleïnsäure eine Säure, welcher er den Namen Lipinsäure und die Formel $C_{10}H_8O_{10}$ gab. Gmelin stellte die Formel $C_{10}H_6O_8$ auf, und endlich gab ihr Wirz eine dritte Formel $C_{10}H_8O_8$ und bestimmte den Schmelzpunkt 151°. Derselbe Autor beschrieb ein Kalksalz der Säure mit 2 Äq. Wasser und ein unreines Kupfersalz. Seitdem wurde die Existenz der Lipinsäure geleugnet. Gerhardt liefs durch Breunlin eine Probe der von Laurent selbst erhaltenen Säure analysieren und erklärte sie für unreine Bernsteinsäure. Arppe endlich nahm im Jahre 1864 die Versuche von Laurent wieder auf und konnte die Lipinsäure in den Oxydationsprodukten der Oleïnsäure nicht auffinden.

Die Versuche des Vf. weisen nun nach, dafs bei der Oxydation der Fettsäuren überhaupt eine Säure von der Formel $C_{10}H_8O_8$ auftritt, welche mit der normalen Propylendicarbonsäure identisch ist. Es ist indes schwierig zu sagen, welche Relation zwischen dieser und der sogenannten Lipinsäure besteht. Wahrscheinlich ist sie die Substanz, welche die älteren Resultate getrübt hat. (C. r. **102.** 692—93. [22.*] März.)

J. M. Lovén, *Schwefelhaltige Substitutionsderivate der Buttersäure, der Isobuttersäure und Isovaleriansäure.* Normale Thiobuttersäure $(HOCOC_3H_6)_2S$; Sulfondibuttersäure $(HOCOC_3H_6)_2SO_2$; Thiodiisobuttersäure (Thiodiacetonsäure) $\{HOCOC(CH_3)_2\}S + H_2O$. Nebenprodukte bei der Reaktion zwischen Kaliumsulfid und Bromisobuttersäureäthyläther. Thiodiisovaleriansäure $(HOCOC_4H_8)_2S$; Sulfondiisovaleriansäure $(HOCOC_4H_8)_2.SO_2$.

Als Resultate von allgemeinerer Bedeutung, welche aus dieser Untersuchung hervorgegangen sind, mögen hier folgende hervorgehoben werden:

1. Wie die Sulfide der Alkoholradikale zu Sulfonen sich oxydieren lassen, so können schwefelsubstituierte Fettsäuren (Sulfiddicarbonsäuren) in sulfurylsubstituierte (Sulfondicarbonsäuren) ganz allgemein überführt werden.

2. In den Äthern dieser Sulfonsäuren sind je zwei Wasserstoffatome austauschbar, und zwar sind die so durch Einführung von Alkoholradikalen entstehenden Säuren „symmetrisch“ konstituiert und mit den betreffenden durch Oxydation aus schwefelsubstituierten Fettsäuren gebildeten Verbindungen identisch. (Journ. prakt. Chem. **33.** 111—15. Lund.)

Alexander Saytzeff, *Über die Oxydation der Öl- und Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.* Diese Untersuchungen sind vor mehr als zwei Jahren begonnen worden, also früher als die Arbeiten von Gröger erschienen (Ber. Chem. Ges. **18.** 1268). Die Resultate weichen von den Gröger'schen wesentlich ab.

Der erste Oxydationsversuch der Ölsäure wurde mit Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Alkali ausgeführt. Unter den Oxydationsprodukten findet sich eine Säure, welche in glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen krystallisiert, wahrscheinlich *Azelaïnsäure*; aufserdem noch andere, nicht untersuchte zweibasische Säuren.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung wurde eine krystallinische Säure erhalten, welche nach völliger Reinigung Zahlen gab, welche genau mit der Formel $C_{18}H_{36}O_4$ übereinstimmen Von dieser wurde das Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-, Zink- und Silbersalz dargestellt und analysiert. Aus der Zusammensetzung der Salze ergiebt sich, dafs die Säure einbasisch ist, d. h. nur ein Carboxyl enthält, und dafs folglich die übrigen zwei Atome Sauerstoff sich in der Säure in Form von alkoholischen Hydroxylgruppen befinden: $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$; man kann die Säure demnach als Stearinsäure ansehen, in welcher zwei Atome Wasserstoff im Kohlenwasserstoffradikal durch zwei Hydroxyle ersetzt sind, und sie deshalb *Dioxystearinsäure* nennen. Sie krystallisiert in rhombischen Täfelchen, neben denen sich öfters sechseckige Täfelchen finden, durch Abstumpfung zweier gegenüberliegender Rhombenecken entstanden. Auf Grund optischer Untersuchungen müssen diese Täfelchen als zum monoklinometrischen oder rhombischen System gehörig betrachtet werden. Die Dioxystearinsäure ist völlig unlöslich im Wasser, leicht dagegen in heifsem Spiritus; beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisiert sie wiederum fast vollständig heraus; in kaltem und sogar in kochendem Äther löst sie sich in sehr geringen Mengen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 136,5°, der Erstarrungspunkt bei 122—119°.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 120—130° oder mit Phosphortrijodid im Kolben entsteht Monojodstearinsäure $C_{18}H_{35}JO_2$ als eine dickliche, ziemlich schwer bewegliche, ölige Flüssigkeit. Die Reaktion mit Jodwasserstoff steht in vollständiger Analogie mit dem Verhalten der Dioxypropion- oder Glycerinsäure gegen Jodwasserstoff, da, wie bekannt, die letztere damit Jodpropionsäure giebt. Mit Salzsäure und Zink läfst sich die Jodstearinsäure leicht reduzieren, wobei Stearinsäure entsteht. Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dafs sowohl die Jodstearinsäure, als auch die Dioxystearinsäure, in Wirklichkeit Derivate der gewöhnlichen Stearinsäure sind.

Mit Silberoxyd reagiert die Jodstearinsäure nach der Gleichung:

$$2C_{18}H_{35}JO_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_{18}H_{35}(OH)O_2 + 2AgJ,$$

geht also in *Oxystearinsäure* über. Letztere krystallisiert aus Weingeist in sechsseitigen, dachziegelartig gruppierten Blättchen, die leicht in heifsem Spiritus, schwer in heifsem Äther, sehr wenig löslich in kaltem Weingeist und kaltem Äther sind. Schmelzpunkt 83,5—85,5°, Erstarrungspunkt 68—63°. Sie giebt mit PJ_3 und Wasser Jodstearinsäure und letztere bei der Reduktion wiederum Stearinsäure.

Durch direkte Vergleichung wurde festgestellt, dafs die von Overbeck (Lieb. Ann. **140**. 72) aus der Verbindung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ mittels Silberoxyd erhaltene, von diesem *Isodioxystearinsäure* genannte Säure, identisch mit der durch Oxydation der Ölsäure von dem Vf. erhaltenen *Dioxystearinsäure* ist.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck erleidet die Dioxystearinsäure eine sehr tiefgehende Zersetzung, läfst sich aber unter vermindertem Druck (100 bis 150 mm) zum Teil unverändert destillieren und verwandelt sich zum anderen Teil in eine krystallinische Säure, wahrscheinlich von der Formel $C_{18}H_{34}O_3$; sie zersetzt sich also unter Abscheidung der Elemente des Wassers.

Elaïdinsäure, aus Ölsäure unter Abkühlung mit Eis durch Einwirkung von salpetriger Säure gewonnen, giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine im Wasser unlösliche und eine im Wasser lösliche Säure. Letztere, welche bis jetzt noch nicht weiter untersucht wurde, stellt ohne Zweifel ein Gemisch zweibasischer gesättigter Säuren dar. Die im Wasser unlösliche Säure vom Schmelzpunkt 99—100°, erstarrt bei 86—85°; sie hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_4$ und ist, nach der Zusammensetzung ihrer Salze zu schliefsen, eine einbasisch dreiatomige Säure, und zwar *Dioxystearinsäure*. Dieselbe unterscheidet sich jedoch ihren Eigenschaften nach scharf von der durch Oxydation der Ölsäure erhaltenen Dioxystearinsäure, Aufser der Verschiedenheit in den Schmelz- und Erstarrungstemperaturen beider Säuren tritt der Unterschied scharf auch noch in dem ungleichen Verhalten gegen Lösungsmittel zu Tage. Die aus der Elaïdinsäure dargestellte Säure ist bedeutend leichter in Alkohol und in Äther löslich, als die aus der Ölsäure sich bildende Dioxystearinsäure. Ob nun die aus Elaïdinsäure sich bildende Dioxystearinsäure ebenfalls ein Derivat der gewöhnlichen Stearinsäure ist, diese Frage konnte bis jetzt, wegen Mangels an dem zur Untersuchung nötigen Material, nicht beantwortet werden.

Stellt man nun die bei der Oxydation der Öl- und der Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erlangten Resultate neben einander, so ist ersichtlich, dafs, entsprechend den zwei isomeren Säuren von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2$, bei ihrer Oxydation auch zwei isomere Dioxystearinsäuren resultieren. Die Bildungsweise der letzteren aus den beiden Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{36}O_4$, aus welcher erhellt, dafs diese Umwandlung sich

infolge zweier Reaktionen: der Oxydation und der Hydratation, vollzieht. Indem man solch einen Oxydationsprozefs der Säure $C_{18}H_{34}O_2$ im Auge behält und aufserdem noch den Umstand berücksichtigt, dafs die Dioxystearinsäure, welche man durch Oxydation der Ölsäure erhält, identisch ist mit der Dioxystearinsäure, die aus der Bromverbindung der Ölsäure entsteht, so kann man, wie es scheint, mit vollem Rechte die Schlufsfolgerung ziehen, dafs die in der ersten Phase der Reaktion verlaufende Oxydation völlig identisch ist mit der Reaktion der Addition von Brom. Ebenso wie bei der Einwirkung von Brom auf die Ölsäure ein Übergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache vor sich geht und ein Hinzutreten von zwei At. Brom zu dieser Säure auf Kosten der freigewordenen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffes, vollzieht sich auch die Oxydation der Säure $C_{18}H_{34}O_2$ nur mit dem Unterschiede, dafs auf Kosten der freien Affinitäten des Kohlenstoffs, anstatt zweier At. Brom, ein At. Sauerstoff hinzutritt.

Was die zweite Phase der Reaktion, die Hydratation betrifft, so hat diese letztere gar keine Beziehung zu der Oxydation selbst, sondern sie stellt nur das Resultat einer der Eigenschaften der *Glycidsäure* vor, welche sich bei der eigentlichen Oxydation bildet, und die, wie bekannt, die Eigenschaft besitzt, nicht nur unter Einwirkung von Alkali Wasser aufzunehmen, sondern sogar bei dem Einwirken von Wasser allein, indem sie dabei in eine Dioxysäure übergeht.

Die Eigenschaft der Öl- und Elaïdinsäure, isomere Dioxystearinsäuren zu geben, ist eine der wenigen bestimmten Thatsachen, welche für die chemische Isomerie der erwähnten Säuren spricht. Die Ursache der Isomerie dieser Säuren besteht aller Wahrscheinlichkeit nach in der verschiedenen Lage der doppelten Bindung. Obgleich man gegenwärtig nicht solche Thatsachen kennt, welche erlauben, die Lage der doppelten Bindung in der Öl- und Elaïdinsäure genau festzustellen, so spricht doch das Verhalten dieser Säuren gegen geschmolzenes Ätzkali, wobei aus ihnen identische Produkte: Palmitin- und Essigsäure resultieren, sehr dafür, dafs in irgend einem dieser Isomeren eine doppelte Bindung des dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatompaares enthalten ist.

Diese Frage in endgültiger Form zu lösen, sind nur eingehendere Untersuchungen im stande, die auf das Studium der Umwandlungen der erwähnten Säure gerichtet sind, und unter diesen Untersuchungen mufs die des Verhaltens der Öl- und Elaïndinsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln Hauptwert haben, um auf alle mögliche Weise zu versuchen, die allernächsten Produkte der Spaltung dieser Säure zu gewinnen. (Journ. prakt. Chem. **33**. 300—318.)

E. Bichat, *Über die Spaltung von durch Kompensation optisch inaktiven Verbindungen.* (C. r. **102**. 766—67. [29.*] März.)

H. B. Hill und **C. R. Sanger,** *Über Brombrenzschleimsäuren.* (Lieb. Ann. **232**. 42—102. Ende Febr. [15. Nov. 1885.] Laboratorium der Universität Harvard.)

Louis Hugounenq, *Über das Amylmonochloracetat.* Der Vf. stellte diesen Äther nach der gewöhnlichen Methode dar. Eine kleine Menge konzentrierter Schwefelsäure wurde mit den theoretischen Mengen Monochloressigsäure und Amylalkohol am Rückflufskühler einige Zeit lang erhitzt und dann der Inhalt in kaltes Wasser gegossen. Man erhält eine ölige, zu Boden sinkende Flüssigkeit. Diese, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, destilliert nach mehreren Fraktionen bei 190° und hat dann die Zusammensetzung: $CH_2Cl.CO_2.C_5H_{11}$. Dampfdichte gefunden 5,7; berechnet 5,6; farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch, fast unlöslich im Wasser, dem es trotzdem den angenehmen Geruch erteilt. Mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar; spez. Gewicht 1,063 bei 0°; Siedepunkt 190° bei 751,5 mm. (Bull. Paris **45**. 328—29. 20. März.)

A. Tschebotareff und **Alexander Saytzeff,** *Über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron. Synthese des Äthyldipropylcarbinols* 1 Mol. Butyron und 2 (besser 3) Mol. Jodäthyl wurden mit so viel Zink zusammengebracht, dafs es von der Flüssigkeit nur eben überragt wird. Nach einigen Tagen verdickte sich die Flüssigkeit bedeutend, und nach Ablauf einer Woche wurde sie auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und dann in kleinen Portionen in einen mit Wasser und Eis angefüllten geräumigen Ballon eingetragen. Unter beträchtlicher Gasentwicklung trat energische Zersetzung ein. Um das Zinkoxyd zu lösen, wurde Schwefelsäure zugesetzt und alsdann die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das im Destillat übergehende Öl wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und einer fraktionierten Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen. Die Fraktion 176—178° enthielt das *Äthyldipropylcarbinol*, $OH.C.C_2H_5.(C_3H_7)_2$: durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem, etwas an Allyldipropylcarbinol und an höbere gesättigte Alkohole erinnernden Geruch. Siede-

punkt 179,5° (kor.), mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar; in Wasser beinahe unlöslich, spez. Gew. 0,83368 bei 70° bezogen auf Wasser von 0°.

Das *essigsaure Äthyldipropylcarbinol*, durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhalten, bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem charakteristischem Geruch, spez. Gew. 0,8795 bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°.

Durch Oxydation des Äthyldipropylcarbinols mit Chromsäuremischung entstehen Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Kohlensäure. Hiernach ist es wahrscheinlich, daſs die Oxydation in zwei Richtungen stattfindet. Das Kohlenstoffatom, welches die Radikale im Molekül des Alkohols zusammenhält, bleibt bei der Oxydation in einer Anzahl Moleküle des Alkohols mit dem am wenigsten zusammengesetzten Radikal: Äthyl, verbunden und bildet auf diese Weise Propionsäure. In den übrigen Molekülen des Alkohols bleibt das erwähnte Kohlenstoffatom mit dem am meisten zusammengesetzten Radikal Propyl vereinigt, so daſs Oxydation zu Essig-, Propion- und Buttersäure erfolgt. (Journ. prakt. Chem. **33**. 193—202.)

A. Gortaloff und **Alexander Saytzeff**, *Über die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Butyron. Synthese des Methyldipropylcarbinols.* 1 Mol. Butyron wurde mit 3 Mol. Jodmethyl und Zink in derselben Weise zur Einwirkung gebracht, wie in der vorigen Arbeit beschrieben ist. Nach fünf Tagen wurde das Gemisch genügend erwärmt und dann durch Wasser zersetzt. Durch fraktionierte Destillation erhielt man das Methyldipropylcarbinol $OH.C.CH_3.(C_3H_7)_2$ als eine ziemlich bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem, etwas an höhere gesättigte, primäre Alkohole erinnernden Geruch. Siedepunkt 161,5° (korr.), leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, spez. Gew. 0,82357 bei 20° bezogen auf Wasser von 0°. Der Essigäther, durch Erhitzen eines Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 120° erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von dem schwachen, charakteristischen Geruch der Essigäther höherer Alkohole. Spez. Gew. 0,8738 bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°.

Durch Oxydation des Methyldipropylcarbinols mit Chromsäuremischung entstehen Essigsäure, Propionsäure und kleine Mengen von Kohlensäure und Buttersäure. Hieraus ist ersichtlich, daſs das in diesem Alkohol die Radikale bindende Kohlenstoffatom bei der Oxydation nicht nur mit dem einfachst zusammengesetzten Radikale Methyl vereinigt bleibt und auf solche Weise Essig- und Propionsäure liefert, sondern auch, daſs das erwähnte Kohlenstoffatom in einigen Molekülen des Alkohols mit dem mehr zusammengesetzten Radikale Propyl gebunden bleibt und Butter-, Propion- und Kohlensäure liefert. Berücksichtigt man jedoch die Quantität der bei der Oxydation entstandenen Buttersäure und CO_2, so muſs man annehmen, daſs bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols die Hauptreaktion zur Bildung der Essig- und Propionsäure führt. (Journ. prakt. Chem. **33**. 202–207.)

H. Weidel und **J. Herzig**, *Zur Kenntnis der Isocinchomeronsäure.* Vor mehreren Jahren haben die Vff. (**30**. 23) konstatiert, daſs das Lutidin des Tieröls zwei isomere Dimethylpyridine enthalte, welche bei der Oxydation zwei isomere Pyridindicarbonsäuren liefern, die Vff. unter den Namen Isocinchomeronsäure und Lutidinsäure beschrieben haben. Seither sind wiederholt bei verschiedenen Gelegenheiten Pyridindicarbonsäuren erhalten und studiert worden. Die Isomerieverhältnisse scheinen aber gerade in dieser Körperklasse so kompliziert, daſs es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sich ein vollständig klares, mit der Theorie übereinstimmendes Bild darüber zu schaffen. Es ist daher nur begreiflich, daſs schon von vielen Forschern der Versuch unternommen wurde, durch Identifizierung mehrerer als isomer geltender Säuren einige Ordnung in die Verhältnisse zu bringen. Diese Versuche haben bis jetzt keinen besonderen Erfolg aufzuweisen und zwar, wie die Vff. glauben, deshalb, weil man immer nur von den Beobachtungen an einer Säure ausging und diese als absolut sicher betrachtend, die damit nicht übereinstimmenden Beobachtungen anderer Forscher, ohne sich auf eine weitere experimentelle Prüfung derselben einzulassen, als unrichtig und durch Verunreinigungen verursacht ansah. Die isomeren Pyridindicarbonsäuren, so verschieden sie sich auch bei manchen Reaktionen verhalten mögen, sind aber in bezug auf andere Eigenschaften so ähnlich, daſs eine Identifizierung nur auf grund eines sehr ausführlichen, erschöpfenden experimentellen Vergleiches der in betracht kommenden Substanzen stattfinden kann. Die Richtigkeit dieses Ausspruches beweisen die Vff. durch die in dieser Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen.

Indem wir auf die Einzelheiten verweisen, sei erwähnt, daſs, wie sich aus den Versuchen ergiebt, die Isocinchomeronsäure entweder die α-β- oder die β-β-Pyridindicarbonsäure ist und deshalb nicht mit der HANTZSCH-EPSTEIN'schen α-α-Dicarbonsäure identisch sein kann.

Es sind demnach jetzt die folgenden Dicarbonsäuren als feststehend zu betrachten.

		Schmelzpunkt
Chinolinsäure	(α, β)	222—225°
Isocinchomeronsäure	(α, β′) oder (ββ′)	236—237°
Cinchomeronsäure	(β, γ)	249°
Lutidinsäure	(α, γ)	219,5°
Hantzsch-Epstein'sche Säure .	(α, α′)	236°.

Wie mehrfach hervorgehoben wird, bieten die Schmelzpunkte, resp. Zersetzungspunkte der Dicarbonsäuren, sowie die Beschreibung ihrer äufseren Eigenschaften und die ihrer Salze, welche in der Regel als seideglänzende Nadeln, kreideweifse Krystalle, kurze Prismen etc. etc. angegeben werden, keine ausreichenden Anhaltspunkte für die Identifizierung zweier zu vergleichender Säuren. Als wichtigstes und öfter einzig sicheres Unterscheidungsmittel kann nur die krystallographische Untersuchung der Salze und die Spaltung in Monocarbonsäuren dienen. Die von den Vffn. als *Lutidinsäure* seinerzeit beschriebene Pyridindicarbonsäure ist zwar durch ihren Zerfall in Isonicotinsäure charakterisiert, aber leider konnte von den Salzen keines in mefsbarer Form erhalten werden.

Um diesen Mangel zu beheben, haben die Vff. das Studium der Salze der Lutidinsäure in dieser Richtung wieder aufgenommen und werden mit Hilfe eines krystallographisch bestimmten Salzes der Lutidinsäure eine vergleichende Untersuchung aller jener Säuren unternehmen, welche nach der Vermutung von Ladenburg (Ber. Chem. Ges. **18.** 916 und 593) mit der Lutidinsäure identisch sein sollen und es aus theoretischen Gründen sein müfsten.

Über diese schon ziemlich vorgeschrittene Untersuchung hoffen sie bald berichten zu können. (Monh. **6.** 976—88.)

Edmund O. v. Lippmann, *Vorkommen von Raffinose im Rübensafte.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüben-Zucker-Ind. **23.** 131–35.)

A. v. Planta, *Über die Zusammensetzung einiger Nektararten.* Der Vf. untersuchte den bekanntlich zur Honigbereitung dienenden Nektar von Protea mellifera (Kapland) ferner den Nektar von zwei in unseren Gärten und Gewächshäusern sich findenden Pflanzen der Bignonia radicans und Hoya carnosa; endlich wurden noch einige Bestimmungen mit den nektarhaltigen Flüssigkeiten ausgeführt, welche man durch Behandeln von Blüten mit destilliertem Wasser erhält.

I. Nektar der Protea mellifera. Dieser wird in der Kapstadt als eingedickter Sirup verkauft. Dieser bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit von aromatischem, an Bananen erinnernden Geruch und angenehmen süfslichen Geschmack; spezifisches Gewicht 1,375; seine wässerige Lösung reagiert schwach sauer; Eiweifskörper fehlen darin. Der Sirup enthält im Mittel 73,17 p. c. Trockensubstanz; darin 70,08 p. c. reduzierenden Zucker (Glykose) und 1,31 p. c. Rohrzucker. Über die Natur des reduzierenden Zuckers gab zunächst die Untersuchung der daraus abgeschiedenen Krystalle näheren Aufschlufs, welche sich unzweifelhaft als Dextrose erwiesen. Da eine Prüfung des Proteasirups im Polarisationsapparate aber zeigte, dafs derselbe stark linksdrehend war, so mufs angenommen werden, dafs neben der auskrystallisierten Dextrose noch Lävulose vorhanden ist, und zwar nicht in dem Mengenverhältnisse, in welchem beide durch Inversion des Rohrzuckers entstehen, sondern dafs die Lävulose überwiegt.

Da im Bienenhonig eine geringe Menge von Ameisensäure nachzuweisen ist, so wurde der Sirup daraufhin geprüft, zeigte sich aber frei davon.

Aufserdem wurde noch die Asche bestimmt und analysiert. Ihre Menge beträgt 1,45 p. c. der Trockensubstanz und enthält in 100 Teilen 1,04 p. c. Phosphorsäure, 4,64 Schwefelsäure, 7,85 Chlor, 15,00 Kali.

Der Vf. hat sich aufserdem noch in den Besitz von frischem Proteanektar zu setzen gewufst, welcher durch Einschliefsen in Blechbüchsen und Erhitzen derselben in kochendem Wasser konserviert, nach Europa gebracht worden war. Das spezifische Gewicht desselben betrug 1,077—1,078. Sein Gehalt an Trockensubstanz betrug 17,66 p. c., darin 17,06 p. c. Glykose. Es sind also aufser der letzteren nur sehr geringe Mengen anderer Stoffe darin enthalten. Rohrzucker liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Im Polarisationsapparate zeigte sich der Nektar, sowie der Proteasirup stark linksdrehend; es mufs also in ihm mehr Lävulose als Dextrose enthalten sein. Auffallend ist, dafs der Nektar schon in der Kälte die Fehling'sche Lösung rasch reduziert. Eine Prüfung auf Ameisensäure gab aber auch hier ein negatives Resultat.

II. *Nektar der Hoya carnosa*, aus den Blütenkelchen der Pflanze durch Aufsaugen

mittels einer Glaspipette gewonnen. Trockensubstanz 40,77 p. c., darin 4,99 p. c. Glykose und 35,65 p. c. Rohrzucker. Drehung nach rechts. Asche 0,105 p. c.

III. *Nektar von Bignonia radicans.* Ebenso gesammelt wie der vorige, linksdrehend. Enthält 15,30 p. c. Trockensubstanz, darin 14,84 p. c. Glykose und 0,437 p. c. Rohrzucker. Aschengehalt 3,00 p. c.; reduziert die FEHLING'sche Lösung rasch in der Kälte. Die Resultate dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nektarart	Gehalt an Trockensubstanz	Zucker in 100 Tln. des frischen Nektars	Zucker in 100 Tln. Trockensubstanz
Bignonianektar		14,84 p. c. Glykose 0,43 „ Rohrzucker	97 p. c. Glykose 2,85 „ Rohrzucker
	15,30 p. c.	15,27 p. c.	99,85 p. c.
Proteanektar		17,06 p. c. Glykose 0 Rohrzucker	96,60 p. c. Glykose 0 Rohrzucker
	17,66 p. c.	17,06 p. c.	96,60 p. c.
Hoyanektar		4,99 p. c. Glykose 35,65 „ Rohrzucker	12,24 p. c. Glykose 87,44 „ Rohrzucker
	40,77 p. c.	40,64 p. c.	99,68 p. c.

IV. *Lösungen, durch Extraktion von Blüten mit Wasser gewonnen.* Frische Blüten wurden einige Stunden mit destilliertem Wasser maceriert, die Lösungen filtriert, eingegedampft und weiter untersucht.

a. *Alpenrose (Rhododendron hirsutum).* 215 g (2866 Stück) Blüten lieferten 1,3461 g Glykose (keinen Rohrzucker). Um 1 g Zucker (entsprechend 1,3 g Honig) gewinnen zu können, müssen demnach die Bienen mindestens 2129 Alpenrosenblüten befliegen.

b. *Akazie (Robinia viscosa).* 641,5 g (3978 Stück) Blüten lieferten 0,357 g Glykose. Zu 1 g Glykose (entsprechend 1,3 g Honig) sind also mindestens 2000 Stück Blüten nötig.

c. *Esparsette (Onobrychis sativa).* 345 g Blütenköpfchen (750 Stück) lieferten 0,1358 g Glykose. Zu 1,3 g Honig sind also mindestens 5000 Stück Blütenköpfchen (resp. die daran eben blühenden Teile) zu befliegen.

Schliefslich vergleicht der Vf. die Zusammensetzung des Nektars mit den verschiedenen Honigsorten. Der Wassergehalt der ersteren schwankt zwischen 59 und 93 p. c., bei älteren Honigen zwischen 17 und 25 p. c., bei jüngeren zwischen 20 und 21 p. c. Die Bienen schaffen also einen beträchtlichen Teil vom Wasser des Nektars weg, während sie denselben in ihrem Honigmagen aufbewahren. Eine Vergleichung des Zuckergehaltes ergiebt sich aus folgender Tabelle, in welcher für eine Anzahl Honigsorten die Glykosemengen angegeben sind, die bei Untersuchung der Honige direkt vorgefunden werden oder bei der Inversion aus Rohrzucker entstehen. (Deutsche Bienenzeitung 1879. Nr. 12.)

	100 Tle. Trockensubstanz enthalten Glykose:	
A. Ältere Honige.	vorhanden:	durch Inversion entstanden:
Vom Departement des Landes	87,00	1,00
Vom Senegal	85,40	3,70
Aus Graubündten	80,60	2,70
Esparsettehonig	88,70	0,00
Aus Graubündten 4650'	84,10	0,50
B. Jüngere Honige.		
Aus Graubündten Alpenregion	81,60	10,60
„ 2000'	81,60	9,30
„ Alpenregion	87,20	0,80

Aufser den hieraus sich ergebenden Unterschieden im Zuckergehalt dürfte eine weitere Verschiedenheit noch darin liegen, dafs der Honig immer etwas Stickstoff und eine geringe Menge von Ameisensäure enthält; die Abwesenheit beider Stoffe ist wenigstens für den Proteanektar bestimmt nachgewiesen worden. Was den Ursprung der Ameisensäure im Honig betrifft, so hat MÜLLENHOF die Ansicht ausgesprochen, dafs die Bienen vor dem Zudecken der Honigzellen mittels ihres Giftstachels eine geringe Menge von Ameisensäure in den Honig hineinbringen. Dafs die Ameisensensäure stark antiseptische Eigenschaften besitzt, ist von E. ERLENMEYER (Sitzung der math.-phys. Klasse der Akademie der Wissenschaften in München vom 5. Februar 1875) nachgewiesen worden. (Ztschr. phys. Chem. **10**. 227—47; Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium am Polytechnikum.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Samuel L. Penfield, *Krystallisierter Tiemannit und Metazinnabarit.* Die untersuchten Krystalle des Tiemannits waren schwarz, von hohem Metallglanze, besafsen eine Härte von ca. 3 und ein spez. Gewicht von 8,188. Ihre Zusammensetzung betrug: 29,19 p. c. Se, 0,37 p. c. S, 69,84 p. c. Hg, 0,34 p. c. Cd, 0,06 p. c. Unlösliches. Der Metazinnabarit besafs ein spez. Gewicht von 7,81. (Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 449—54.)

Arnold Guyot Dana, *Über den Gahnit von Row, Massachusetts.* Das spez. Gewicht des untersuchten Gahnits betrug 4,53, die Analysen desselben ergaben als Mittel folgende Zahlen:

Al_2O_3	54,83 p. c.	MgO	1,93 p. c.
Fe_2O_3	3,00 „	ZnO	36,92 „
FeO	3,37 „	SiO_2 u. Unlösl.	0,53 „
MnO	Spur.		

(Amer. Journ. of Science [3.] **29**. 455—56.)

J. M. H. Munro, *Analyse des Embolits von St. Arnaud, Victoria.* Die Analyse ergab 64,45 Silber, 25,84 Brom und 9,70 Chlor. Dies stimmt mit der von WOOD gegebenen Formel AgCl.AgBr überein. (Chem. N. **53**. 99. 26. Febr.)

Heinrich Putz, *Die Graphiterde des Passauer Waldes.* 1. Die Motive für die Ausführung dieser Arbeit; 2. die Konkurrenz durch den Ceylon- oder englischen Graphit; 3. Vorkommen und Gewinnung der Graphiterde im Passauer Graphitbezirke; 4. Reinigen der Graphiterde durch Ausmahlen; 5. Kritik des BESSEL'schen Reinigungsverfahrens; 6. Reinigung des Graphits auf nassem Wege unter Anwendung von Petroleum; 7. Anwendbarkeit des Verfahrens im Grofsen; 8. der gereinigte Passauer Graphit im Vergleiche mit Ceylonpraphit; 9. kurze Übersicht der Hauptpunkte. (Passau, 1886.)

Alexander Iwan, *Über Asphalt, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Val de Travers* (Kanton Neufchatel, Schweiz.) (Österr. Ztschr. **34**. 189—92.)

Moers, *Die Brunnen der Stadt Mülheim am Rhein, vom bakteriologischen Standpunkte aus betrachtet.* Wasser aus dem rheinischen Wasserwerke Mülheim, Deutz, Kalk entnommen in einem Hause Mülheims ergab, nach dem R. KOCH'schen Verfahren untersucht (**83**. 815), im Durchschnitte 62 Keime pro Kubikzentimeter, Wasser aus dem Rhein 20,680, Wasser aus verschiedenen Privat- und öffentlichen Brunnen 80—6397 Keime. Die Zahl der entwickelten Keime nimmt bis zum September stetig zu und fällt von da ab, so dafs der November wieder ungefähr mit dem April zusammenfällt. Die Zahl der die Gelatine verflüssigenden Keime ist je nach dem Brunnen verschieden, im allgemeinen kann man aber konstatieren, dafs in den heifsen Monaten die Zahl der verflüssigenden Coccen in Überzahl vorhanden ist, in den kühlen dagegen die Zahl der verflüssigenden Bacillen eine relativ höhere ist. In einem Trinkwasser, welches direkt mit Jauche, in welcher sich unzweifelhaft Typhusdejektionen befanden, verunreinigt war, will Vf. Typhusbacillen nachgewiesen haben. (Ergänzungsh. f. allgem. Gesundheitspfl. **2**. 133—45.)

Th. Poleck, *Die Thermen von Warmbrunn am Fufse des Riesengebirges in Schlesien.* In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung von Analysen aus den Jahren 1877 (A. B. und C., ausgeführt von SONNENSCHEIN), zusammenstellt mit zwei neueren Analysen des Vf's., D. Thermalwässer aus einem im Jahre 1880—1882 angelegten, 167 m tiefen Bohrloche, und E. Quelle aus einem 25 m tiefen Schachte, in welchem das Bohrloch angesetzt war.

In 10 000 ccm = 10 l Wasser sind enthalten:	A Grofses Bad Spec. Gewicht 1,00102 Temp. 36,2° C.	B Kleines Bad Spec. Gewicht 1,00092 Temp. 36,8° C.	C Neue Quelle 1877 Spec. Gewicht 1,00105 36,9° C.	D Quelle des 167 m tief. Bohrlochs Spec. Gewicht 1,00047 26,0° C.	E Quelle des 25 m tiefen Schachtes Spec. Gewicht 1,00047 24,5° C.
	g	g	g	g	g
Schwefels. Kalium—Kaliumsulfat	0,12736	0,13226	0,12424	0,10590	0,10529
„ Natrium—Natriumsulfat	2,38030	2,30292	2,35389	2,22836	2,23758
Chlornatrium	0,68080	0,67875	0,69914	0,67520	0,70877
Bromnatrium	—	—	—	0,00221	0,00221
Jodnatrium	—	—	—	0,00027	0,00027
Kohlens. Natrium—Natriumcarbonat	1,12142	1,01644	1,24121	1,33785	1,20600
Kohlensaures Ammonium . .	0,00140	0,00022	Spuren	nicht vorhanden	nicht vorhanden
„ Lithium—Lithiumcarbon.	0,005452	0,00400	0,00362	0,00846	0,00872
„ Calcium—Calciumcarbon.	0,25246	0,20186	0,20080	0,22571	0,22455
Kohlensaures Strontium . .	0,00890	0,00890	0,00890	nicht vorhanden	nicht vorhanden
„ Magnesium—Magnesium Carbonat . . .	0,00190	0,00283	0,00189	0,00860	0,00567
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00130	0,00108	0,00137	nicht vorhanden	nicht vorhanden
„ Manganoxydul . .	0,00013	0,00040	0,00007	do.	do.
Phosphorsaures Calcium . .	0,00207	0,00698	0,00354	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,84500	0,90670	0,88000	0,88435	0,86250
Organische Substanz . . .	0,13689	0,26031	0,03119	kaum Spuren	kaum Spuren
Salpetersäure	Spuren	Spuren	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Arsensäure, Borsäure, Fluor . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Nickel, Antimon	—	—	—	do.	do.
Summe der festen Bestandteile .	5,56540	5,2370	5,54989	5,47691	5,36906
Kohlensäure zur Bildung von Dicarbonaten nicht ausreichend .	0,58345	0,52051	0,60927	0,50943	0,40283
Zusammensetzung der Quellengase in 100 Tln.					
Kohlensäure	32,91 ccm	32,53 ccm	57,12 ccm	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Sauerstoff	1,89	1,65	1,14	0,97	1,12
Stickstoff	65,20	65,82	57,12	99,03	98,88
Schwefelwasserstoff . . .	Spuren	Spuren	geringe Spuren	nicht vorhanden	nicht vorhanden

(Chemische Analysen schlesischer Mineralquellen. Breslau, 1885.)

Caméré, *Mineralwasser von Châtel-Guyon.* Der Vf. beschreibt die topographische und geologische Lage der Quellen, ihre physikalische Beschaffenheit, ihren Ursprung, ihre Ergiebigkeit etc. In der folgenden Tabelle sind die analytischen Resultate über die beiden wichtigsten dieser Quellen, nämlich die von Deval und von Sardon, zusammengestellt, und zwar bezeichnen die Zahlen den Gehalt eines Liters in Gramm:

	Deval	Sardon
Freie Kohlensäure	1,2188	1,1728
Kieselsäure	0,1080	0,1120
Calciumdicarbonat	2,4697	2,4971
Magnesiumdicarbonat	0,4215	0,3866
Ferrodicarbonat	0,0265	0,0335
Natriumsulfat	0,5215	0,5262
Magnesiumchlorid	1,2168	1,1569
Natriumchlorid	1,8436	1,9709
Kaliumchlorid	0,1798	0,1617
Lithiumchlorid	0,0250	0,0200
Natriumarseniat	Spuren	Spuren
Organische Substanzen	Spuren	Spuren
Summe	8,0312	8,0367

(Journ. Pharm. Chim. [6.] **13.** 329—31.)

Charles Upham Shepard, *Über Meteoreisen von Trinity County, Californien.* Dasselbe enthielt 88,81 Eisen, 7,27 Nickel, 0,17 Kobalt und 0,12 p. c. Phosphor. (Amer. J. of Science [3.] **29.** 469.)

7. Analytische Chemie.

E. Lippmann und **F. Fleissner,** *Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittels Kupferoxydasbest.* Trägt man Zinkstaub in eine Kupferlösung ein, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und entfernt den übrigen Zinkstaub durch Kochen mit Schwefelsäure, so erhält man zinkfreies Kupfer, dessen Natur noch schwammiger ist, als das durch Traubenzucker reduzierte. Man verreibt es nach dem Trocknen im Mörser, läſst es eine Zeit lang im Exsiccator über Schwefelsäure stehen und schüttelt es dann mit Seidenasbest, an dessen Faser es sehr gut anhaftet. Dieser Kupferasbest eignet sich gut zur Elementaranalyse.

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopfer bei der von ihm empfohlenen Anwendung von Platinasbest vorgeschlagen hat, eines 70 ccm langen und 1,5—2 ccm weiten Verbrennungsrohres. Fig. 1. Bei *a* kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hier-

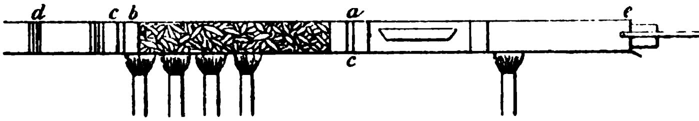


Fig. 1.

auf stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes eine 20 ccm lange Schichte Kupferasbest, bei *b* kommt wieder ein Pfropf aus Tressensilber ca. $1^1/_2$—2 cm lang, und dicht an diesen ein Propf aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle *a b* zu schwacher Rotglut und leitet von *e* aus einen langsamen trockenen Luftstrom durch die erhitzte Röhre. Nachdem fast alles Kupfer oxydiert, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man denselben bei *d* nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von *c* bis *d* eine 5 cm lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat, und verschlieſst bei *d* mit einem Asbestpropfen. Die Stelle *c d* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Röhre bei *a b* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Entwässerung fertig.

Als Verbrennungsofen dient der von Kopfer vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen. Diese sind aus Fig. 2 ersichtlich; so wurde der eine Schirm samt der dazu gehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei *D* ist in der Weise durchschnitten, daſs man den Brenner *c* auch auſserhalb des Ofens hinaus schieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand *E* ganz weggelassen. Hat man sehr flüchtige Substanzen zu verbrennen, so hat man zu achten, daſs die Röhre bei *C* nicht zu heiſs wird, was namentlich bei der Einführung der Substanz wichtig ist, man ersetzt dann den Schirm bei *B* durch einen solchen von Asbest.

Nachdem der vordere Teil des Rohres zur Rotglut, das Bleisuperoxyd auf 150 bis 200° C. erhitzt und Sauerstoff längere Zeit durchgeleitet worden ist, führt man die Substanz im Schiffchen rasch ein und nähert demselben die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt nun letztere mit Hilfe des Brenners *c*, Fig. 2, und schreitet langsam vorwärts; schliefslich wird der betreffende Teil des Glasrohres, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Körper werden im Porzellanschiffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen können im Schiffchen gewogen werden, vorausgesetzt, dafs dieses sich in einem gut verschliefsbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankalium, Cyankalium, Ferrocyankalium mufs die Substanz mit einem Gemenge von 1 Tl. Kaliumbichromat und 10 Tln. Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden. Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach $1^1/_2$ Stunden bequem beendigt, so dafs man leicht vier Verbrennungen täglich machen kann, da nach beendigter Analyse das Rohr sofort bereit für die nächste ist etc.

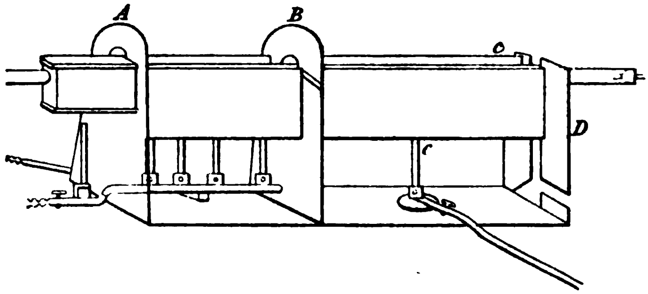


Fig. 2.

Die Vff. hoffen, dafs diese Methode, welche an Schärfe der Resultate jener von Liebig und Kopfer nicht nachsteht, dieselbe jedoch an Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung vor allen an Sicherheit übertrifft, weit geringere Anschaffungskosten bedingt, sich in den grofsen Laboratorien wie in der Technik einbürgern und jeder anderen vorgezogen werden wird.

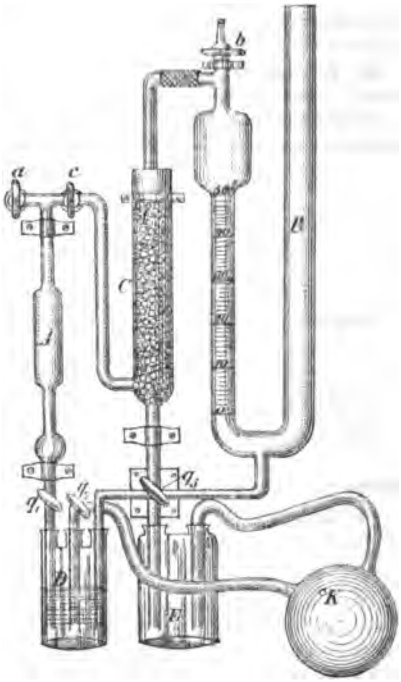
Die Vff. führen zahlreiche Beleganalysen über die Versuche mit organischen Substanzen aus der fetten und aromatischen Reihe an, welche die Brauchbarkeit der Methode darthun. (Monh. **7.** 9—19.)

Carl Holthof, *Zur Anwendung des Schöne'schen Schlämmapparates.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 34—35.)

G. Burkhard, *Apparat zur quantitativ volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen.* Der in Rede stehende Apparat ist eine Modifikation, resp. eine neue Kombination bekannter, der Gasanalyse dienender Einrichtungen. Wie bei anderen Apparaten werden die Volumprozente des Gasgemisches an Kohlensäure ermittelt aus der Differenz der Gasvolume vor und nach der Absorption durch Kalilauge. Die Messungen des anfänglichen Gasvolums und seines Restes werden in zwei gesonderten Mefsröhren vorgenommen, was sich durch den bekannten Scheibler'schen Apparat als das praktischste bewährt hat; die Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge erfolgt aber nicht, wie sonst üblich, im zweiten Mefsrohre, sondern in einem zwischen beiden Rohren eigens zu diesem Zwecke eingeschalteten Absorptionsgefäfse, aus welchem das aus dem ersten Rohre deplazierte Gas, von Kohlensäure befreit, in das zweite Mefsrohr gelangt. Die Einfügung dieses dritten Teiles macht den Apparat nur scheinbar komplizierter, da das eingeschaltete Absorptionsrohr gerade die Handhabung vereinfacht und auch noch sonstige Vorzüge mit sich bringt. Zuvörderst wird hierdurch die Anbringung eines Dreiweghahnes unnötig, ebenso kommt die Benutzung der Kalilauge als Sperrflüssigkeit in Fortfall, vielmehr wird für beide Mefsrohre mit Kohlensäure gesättigtes Wasser verwendet, so dafs das Arbeiten mit Kalilauge auf das geringste Mafs beschränkt wird; endlich schliefst auch noch die eigentümliche Einrichtung des Absorptionsgefäfses es vollkommen aus, dafs während der Gasuntersuchung Kalilauge in die Verschlufshähne oder andere Teile des Apparates treten kann. Der Apparat gestattet genau das in dem einen Mefsrohre abgemessene Volumgasgemisch auf seinem Wege durch das Absorptionsgefäfs von Kohlensäure zu befreien und den Gasrest unter demselben Drucke zu messen, bei welchem dies mit dem ursprünglichen Volum geschah.

Der Apparat besteht aus zwei kalibrierten Röhren A und B und dem zwischen beiden eingeschaltenen Absorptionsrohre C. A ist eine Vollpipette, welche ober- und unterhalb des Körpers eine Marke trägt und zum Abmessen des zu untersuchenden Gasvolums dient. B ist ein zweischenkliches Rohr, dessen linker Schenkel eine prozentische Teilung trägt, und der zwischen den Marken 0 und 100 genau soviel Gasvolum faſst, wie A zwischen seinen beiden Marken.

Für die Zwecke der Untersuchung der Saturationsgase der Zuckerfabriken, deren Kohlensäuregehalt 50 p. c. nie übersteigt, ist dieser graduierte Teil von B dem des Scheibler'schen Apparates entsprechend geteilt, d. h. sein oberes Ende ist erweitert und nur die untere verengerte Hälfte trägt eine bis 50 p. c. reichende Teilung, dadurch ein genaueres Ablesen gestattend. Der linke Schenkel von B verengt sich oberhalb der Hundertmarke zu einem engen Glasrohre mit einem Glashahne b. Unterhalb desselben ist seitlich eine Röhre angeschmolzen, welche B mit dem Absorptionsrohre C verbindet. Mittels der an dem T-Stücke bei A angebrachten Hähne a und c vermittelt man die Zuführung, resp. den Abschluſs des zu untersuchenden kohlensäurehaltigen Gases mit C. Beide Meſsröhren münden nach unten mittels Gummischläuchen, welche mit Quetschhähnen q_1 und q_2 versehen sind, bis auf den Boden der dreifach tubulierten Flasche D, welche mit Kohlensäure gesättigtes Wasser enthielt, letzteres dient als Sperrflüssigkeit für die Meſsröhren A und B. Die Gröſse des Absorptionsrohres C, welches mit kleinen Bimssteinstückchen oder Glaskugeln angefüllt ist, ist derart bemessen, daſs der zwischen der Füllung verbliebene freie Raum noch ungefähr gleich dem Inhalte von A ist. Am Boden steht C durch ein engeres Glasrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn q_3 mit einer zweifach tubulierten Flasche E luftdicht in Verbindung, welche Kalilauge enthält; der andere Tubus von E u. der dritte von D sind mit den beiden Schenkeln des bekannten, aus Kautschukschlauch hergestellten Druckballons K verbunden. Durch Öffnen der resp. Quetschhähne q_1, q_2, q_3 und Drücken auf K, während dessen man seine kleine Öffnung mit dem Daumen verschlieſst, kann man leicht in die Röhre A und B Wasser aus D, und in Rohr C Kalilauge aus E bis zu jeder beliebigen Höhe hinübertreiben. Vor jeder Gasuntersuchung wird nun durch diese Vorrichtung Kalilauge in C bis nahe zum oberen Rande hinaufgedrückt. a und c sind etwas höher angebracht, als der obere Rand von C, so daſs diese beiden Hähne mit der Lauge nicht in Berührung kommen.



Bei Ausführung einer Bestimmung werden die Meſsröhren A und B durch Drücken auf K bei geöffneten Hähnen a, b, c und q_2, resp. q_3 nach einander mit Wasser angefüllt, derart, daſs man zuerst B bis genau zur Hundertmarke einstellt, in A aber dann das Wasser bis in die Hähne a und c hin eintreibt und in dem Augenblicke, wo das Wasser c passiert hat, q_1 und hierauf c schlieſst, während Hahn a offen bleibt. Zugleich ist hierdurch auch der Rohransatz bei a vollständig mit Wasser gefüllt worden. Durch Öffnen von q_3 (a und b bleiben offen, c geschlossen) wird nun auch durch Drücken auf K Kalilauge in C bis nahe zum oberen Rande hineingetrieben und dann wieder abgelassen, wodurch der in C enthaltene Bimsstein mit Lauge vollständig durchtränkt zurückbleibt.

Man läſst das zu prüfende Gas wenige Augenblicke aus dem Zuleitungsschlauche frei ausströmen, verbindet denselben darauf mit dem Glasstutzen bei a, öffnet q_1 und läſst das Gas, welches das Wasser aus A vor sich hertreibt, bis unterhalb der kleinen Kugel von A dringen. Man schlieſst hierauf q_1 und dann a und stellt das Wasser mit Hilfe von K genau auf die untere Marke von A ein. Der Überschuſs des Gases in A wird durch Öffnen des Hahnes c entfernt und dient zugleich dazu, das enge Glasrohr zwischen c und C gleichfalls mit dem zu untersuchenden Gasgemische anzufüllen. Dieser Zweck wird noch dadurch um so vollkommener erreicht, als das Gasgemisch die kurze Wasser-

säule, welche sich noch vor C im T-Stück befindet, vor sich hertreibt, somit sich also nicht mit der in dem Glasrohre hinter c befindlichen Luft vermischen kann.

Indem c offen bleibt, schliefst man nun auch b und drückt langsam mit Hilfe von K bei geöffnetem Quetschhahne q_1 Wasser in A hinein; das eindringende Wasser treibt ein ihm entsprechendes Volum Gas vor sich her nach C hinüber, während das Wasser im rechten Schenkel von B steigt, und sein Überschufs in kurzen Intervallen durch q_2 abgelassen wird. Man läfst das Wasser in A genau bis zur oberen Marke steigen und schliefst dann q_1. Durch vorsichtiges Öffnen von q_2 stellt man nun in beiden Schenkeln von B das Wasser langsam zu gleichem Niveau ein und schliefst c. Hierdurch hat man genau 50 ccm Gas in C hineingetrieben, wo dasselbe von Kohlensäure befreit und sein Volum entsprechend verringert wird. Eine Diffusion der kleinen nicht zu absorbierenden Menge Kohlensäure in dem engen Glasrohre zwischen c und C vor, resp. nach der Ausführung des Versuches, ist nicht zu befürchten und bei zahlreichen Versuchen nie beobachtet worden.

Nach einigen Minuten beobachtet man nochmals den Wasserstand in beiden Schenkeln von B, reguliert eventuell durch Hinaufdrücken von Wasser in das Druckrohr und liest nun an der prozentischen Teilung des linken Schenkels direkt die Volumprozente Kohlensäure ab, welche das Gasgemisch enthielt. (Scheibl. N. Z. **16**. 115—17. Aus Dr. Scheibler's Labor. R. Fiebig.)

A. B. Cooper, *Zur Auffindung von Metallen im Trinkwasser.* Der Vf. giebt folgende Zahlen über die Genauigkeit verschiedener Reagenzien zur Nachweisung von Metallen im Trinkwasser:

Metalle	Reagens	Flüssigkeitsschichthöhe von 93 mm	Flüssigkeitsschichthöhe von 367 mm
		1 Tl. Metall gefunden in Tln. Wasser	1 Tl. Metall gefunden in Tln. Wasser
Kupfer . .	Ferrocyankalium	4 000 000	11 750 000
	Ammoniak	1 000 000	1 950 000
	Schwefelwasserstoff	4 150 000	15 660 000
Zink . . .	Schwefelammonium	2 500 000	—
Arsen . . .	Schwefelwasserstoff	3 600 000	7 520 000
Blei . . .	Kaliumchromat	4 000 000	8 875 000
	Schwefelwasserstoff	100 000 000	196 000 000

(Journ. Soc. Chem. Ind. **5**. 84; Pol. Journ. **260**. 46.)

A. Lidow, *Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk.* Ameisensäure wirkt auf das wirksame Chlor des Chlorkalks gemäfs der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2CO_2 = CO_2 + 2HCl.$$

Man bestimmt durch Differenz die bei der Einwirkung einer fünfprozentigen Ameisensäure auf Chlorkalk gebildete Kohlensäure und findet so indirekt den Gehalt an wirksamem Chlor, aber naturgemäfs nur dann genau, wenn der Chlorkalk selbst nicht sehr kohlensäurehaltig ist. (Chem. Ind. **9**. 90.)

Weppen und Lüders, *Zur Prüfung des Jodkaliums.* Die Vff. haben die Versuche von Mühe (S. 218) wiederholt und geben zu, dafs mit Kohlensäure unter höherem Druck gesättigtes Wasser nicht völlig ohne zersetzende Wirkung auf reines Jodkalium ist. Diese Wirkung ist jedoch sehr gering. Selbst nach einer halben Stunde färbten sich die Lösungen nicht dunkler, und von einer Blaufärbung, wie sie Mühe beobachtete, war keine Rede.

Dieselben Versuche wurden nun unter Beobachtung gleicher Verhältnisse von den Vff. angestellt: 1. mit gewöhnlichem destillierten Wasser, welches im Laboratorium längere Zeit gestanden, 2. mit destilliertem Wasser, aus welchem etwaige Kohlensäure und Luft durch anhaltendes Kochen entfernt waren, 3. mit destilliertem Wasser, in welches Luft eingeblasen war, 4. mit destilliertem Wasser, welches unter gewöhnlichem Drucke mit Kohlensäure gesättigt war.

Das Resultat dieser Versuche war in allen vier Fällen das Gleiche, nämlich in keinem Falle trat irgend welche Freiwerdung von Jod ein.

Demnach übt nur unter höherem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser eine geringe Zersetzung auf Jodkalium aus, gewöhnliches oder schwach kohlensäurehaltiges Wasser aber nicht.

Es sind also auch die Folgerungen, welche MÜHE aus dem Verhalten des unter zwei Atmosphären Druck mit Kohlensäure gesättigten Wassers gegen Jodkalium herleitet, für die Verhältnisse, unter welchen die Prüfung des Jodkaliums nach der Pharmakopöe zu geschehen hat, unzutreffend.

Insbesondere hat sich dies ergeben, als die Vff. nun die Prüfung des Jodkaliums auf Carbonat vornahmen. Das Jodkalium war rein, d. h. auch frei von Carbonat, so daſs 3 g desselben in linsengroſsen Bruchstücken auf angefeuchtetem roten Lackmuspapier weder nach kürzerer noch längerer Zeit blaue Flecke gaben. Nach MÜHE hätte dies Jodkalium mit kohlensaurem, resp. lufthaltigem Wasser alkalische Reaktion geben müssen.

Die Vff. haben Versuche angestellt: 1. mit destilliertem Wasser, mit Kohlensäure unter zwei Atmosphären Druck gesättigt, 2. mit eben diesem Wasser, aus welchem der gröſste Teil der Kohlensäure durch Schütteln und Stehen an der Luft entfernt, und in welches darauf Luft eingeblasen war, 3. mit unter gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure gesättigtem destillierten Wasser, 4. mit Wasser, welches durch längeres Stehen an der Luft Kohlensäure und Luft angezogen haben konnte, 5. mit ausgekochtem destillierten Wasser.

Die Versuche wurden so angestellt, daſs auf drei neben einander stehenden Uhrgläschen je ein Stück rotes Lackmuspapier ausgebreitet und das erste mit dem betreffenden Wasser nur angefeuchtet, das zweite damit durchnäſst, das dritte trocken gelassen wurde. Auf jedes dieser Gläschen wurden 3 g zerriebenes Jodkalium gelegt, auf dem dritten wurde das Salz mit dem betreffenden Wasser durchfeuchtet, so daſs die Lösung in das darunter liegende Lackmuspapier bequem eindringen konnte. In jeder Versuchsreihe lieſsen die Vff. nun je eine halbe, dann zwei, dann fünf Minuten lang, endlich beliebig lange Zeit auf das rote Lackmuspapier einwirken, und sahen, daſs in allen Fällen das Resultat sich gleichblieb. Es trat nämlich nicht die geringste Bläuung des Papiers ein. Es ist also auch hier MÜHE's Annahme, daſs man bei der Prüfung auf Carbonat nur kohlensäure- und luftfreies Wasser anwenden müsse, da kohlensaures Wasser Carbonat erzeuge, für reines Jodkalium unzutreffend.

Die Vff. nehmen daher an, daſs MÜHE nur mit Jodkalium gearbeitet hat, welches doch wohl von vornherein etwas Carbonat enthielt. In einem einzelnen Falle der angeführten Versuche sahen sie, daſs ein Kryställchen mit gewöhnlichem destillierten Wasser befeuchtet ein blaues Fleckchen auf rotem Lackmuspapier erzeugte; während die daneben liegenden Krystalle dies nicht thaten, und auch eine Probe mit kohlensaurem Wasser durchfeuchtet ohne Einwirkung auf das rote Lackmuspapier blieb. Zweifellos war also dies eine Kryställchen in vielen Grammen des Jodkaliums carbonathaltig. Die Vff. nehmen an, daſs dies nur daher rührt, daſs jenem noch etwas carbonathaltige Mutterlauge anhaftete, und finden eine Bestätigung ihrer Annahme noch darin, daſs es ihnen bei der Prüfung diverser Sorten Jodkaliums wiederholt vorgekommen ist, daſs einzelne Partieen derselben sich carbonatfrei, andere aber carbonathaltig erwiesen. (Pharm. Centralh. **129**. 120—31. Blankenburg a. H.)

J. Mühe bemerkt in bezug auf vorstehende Mitteilung, daſs das von ihm verwendete Jodkalium frei von Jodsäure war und den Anforderungen der Pharmokopöe vollkommen entsprach. Die wässerige Lösung des Salzes färbte nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei Anwendung von ausgekochtem Wasser Stärkelösung nicht, dagegen trat Blaufärbung ein bei Anwendung von stark kohlensäurehaltigem Wasser. (Pharm. Centralh. **27**. 131. Hildesheim.)

Karl Ulsch, *Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode Kjeldahl's.* Durch die Anwendung von Metalloxyden (**85**. 17 und 113), Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, bei der Zersetzung der organischen Substanz mittels konzentrierter Schwefelsäure ist die Brauchbarkeit der KJELDAHL'schen Stickstoffbestimmungsmethode beträchtlich erhöht worden. Die genannten Zusätze unterstützen die an und für sich schwache oxydierende Wirkung der Schwefelsäure in auffälliger Weise.

Vf. hat zu gleichem Zwecke die sauerstoffübertragende Kraft des Platins zu verwenden gesucht. Metallisches Platin (Platinmohr) ergab ungenügende Resultate (s. unten). Hingegen wurde durch Zusatz von Platinchloridlösung eine Wirkung erzielt, welche die des Kupferoxyds bedeutend übertraf. Am raschesten erfolgte die Zersetung bei gleichzeitiger Anwendung von Kupferoxyd und Platinchlorid. Kupferoxyd hat sich in einer Reihe von Versuchen zur kombinierten Anwendung von Platinchlorid und Metalloxyden als das beste erwiesen. Quecksilberoxyd zeigt sich hier nicht wirksamer. Die Bedingungen, unter welchen die Zersetzung möglichst rasch verläuft, sind durch zahlreiche Versuche festgestellt worden. Auf Grund der letzteren kann das nachstehend beschriebene Verfahren empfohlen werden.

Als Säuremischung dient eine Lösung von 200 g Phosphorsäureanhydrid in 1 l

reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die rauchende Schwefelsäure des Handels enthält oft Verunreinigungen, welche die Wirkung des Platinchlorids bedeutend herabmindern; es wurde deshalb die Anwendung rauchender Säure völlig vermieden. Man bringt die Substanz (meist 1 g) mit 20 ccm des Säuregemisches zusammen, setzt ungefähr 0,05 g Kupferoxyd und fünf Tropfen einer Platinchloridlösung zu, welche 0,04 g Platin im Kubikzentimeter enthält. Letztere Lösung bereitet man durch Lösen von 4 g Platin in Königswasser und Anfüllen der wiederholt mit Salzsäure eingedampften Flüssigkeit zu 100 ccm.

Die Zersetzung wird sehr zweckmäſsig in kleinen Erlenmeyer-Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt vorgenommen. Man stellt dieselben einfach auf ein Drahtnetz und erhitzt mit der Flamme eines gewöhnlichen Brenners mit Schornstein. Die Flüssigkeit bedeckt in dünner Schicht den flachen Boden des Kolbens; das bei Beginn des Erhitzens meist eintretende Schäumen ist weniger heftig und geht rascher vorüber als bei Anwendung der, wie es scheint, allgemein gebräuchlichen Rundkölbchen. Das Sieden erfolgt ruhig und immer ohne Stoſsen. Ein Springen der Kölbchen kommt kaum vor. Um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, bedeckt man die Mündung des Kolbens mit einer gestielten Glaskugel von passender Gröſse, die man sich vor der Lampe bläst; dieselbe ist an geeigneter Stelle mit einer kleinen Beule oder Grube versehen, welche ein zu dichtes Anliegen der Kugel auf dem Rande des Kolbenhalses verhindert und den entwickelten Dämpfen freien Abzug gestattet.

Man erhitzt, wie gewöhnlich, anfangs sehr schwach; dies ist zur Abscheidung des Platins in möglichst fein verteilter und wirksamer Form wesentlich. Allmählich steigert man die Hitze bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit. Die Zersetzung erfolgt sehr rasch; sie kann als beendigt angesehen werden, wenn die Flüssigkeit eine rein grüne (nicht gelbgrüne) Färbung angenommen hat. Läſst man nun noch wenige Minuten über der Flamme stehen, so wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten und nach der Ausscheidung des gelösten Kupfersulfats farblos. Das Oxydieren mit Permanganat kommt gänzlich in Wegfall. Über die Dauer der Zersetzung in verschiedenen Fällen geben die unten folgenden Beleganalysen Aufschluſs. Das ausgeschiedene Platin befindet sich im Zustande feinster Verteilung; bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und einem Wasserstoffstrome ausgesetzt, erglüht es sofort. Die Wirkung des Platins ist offenbar am stärksten im Momente seiner Entstehung; denn gieſst man nach beendigter Zersetzung die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Platin ab, wäscht und trocknet letzteres im Kölbchen und zersetzt nun in diesem Kölbchen ein gleiches Gewicht der nämlichen Substanz und unter gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Falle, jedoch ohne Platinchloridzusatz, so ist die Zersetzungsdauer nunmehr eine viel beträchtlichere. Im weiteren Verlaufe der Analyse ändert die Anwendung von Platinchlorid nichts.

Man entleert den Inhalt des Kölbchens mit Ausnahme des Platins, welches leicht zuletzt in ein besonderes Gefäſs gespült und gesammelt werden kann, in den Destillationskolben und destilliert wie gewöhnlich nach dem Übersättigen mit Natronlauge unter Zusatz von sehr wenig Zink. Die verwendete Natronlauge muſs möglichst rein sein. Zum Destillieren empfehlen sich besonders Apparate mit vertikal stehenden Kühlröhren. Der Destillationskolben ist durch ein nicht zu kurzes, schräg aufsteigendes Rohr mit der Kühlröhre verbunden; letztere endet in ein leicht abnehmbares Kugelrohr, welches in die vorgelegte Säure (nicht unter 20 ccm Normalschwefelsäure bei stickstoffreichen Substanzen) eintauchen muſs; die Kugelröhre macht ein manchmal eintretendes schwaches Zurücksteigen der vorgelegten Säure unschädlich. Die ganze Anordnung des Apparates kann eine sehr kompendiöse sein.

Zum Titrieren des Destillates ist Kali- oder Natronlauge unbrauchbar. Dieselbe pflegt trotz aller angewandten Vorsichtsmaſsregeln kohlensäurehaltig zu sein, und Kochen der Flüssigkeit ist bei Gegenwart von Ammoniaksalzen natürlich unthunlich. Am besten verwendet man zum Titrieren Ammoniak, welches sehr leicht frei von Kohlensäure herzustellen ist (durch Destillieren mit Natronlauge in ausgekochtes Wasser). Hat man beispielweise 20 ccm Normalschwefelsäure vorgelegt, so miſst man nach beendigter Destillation mit einer Pipette 40 ccm $^1/_2$ Normalammoniak in die Vorlage; titriert man nun mit Schwefelsäure, so miſst der Verbrauch derselben direkt das bei der Destillation gebildete Ammoniak. Bei dieser Art zu titrieren vermeidet man das Überfüllen der titrierten Ammoniakflüssigkeit in Büretten, wozu besondere Füllvorrichtungen notwendig sind, wenn die Titerkonstanz nicht beeinträchtigt werden soll.

Die nachfolgenden Beleganalysen, welche in der beschriebenen Weise ausgeführt worden sind, zeigen, daſs bei Platinchloridzusatz zuverlässige Resultate erhalten werden. Vf. darf jedoch nicht unerwähnt lassen, daſs bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure ohne Phosphorsäurezusatz regelmäſsig erheblich zu niedrige Resultate erhalten wurden, wenn mit dem Platinzusatz ein gewisses Maſs weit überschritten wurde. Dieser

Fehler wurde jedoch bei Benutzung der angegebenen Säuremischung bedeutend reduziert. Jedenfalls prädisponiert die Gegenwart stärker und schwer flüchtiger Säure, wenn in gehörigem Überschusse vorhanden, in erhöhtem Grade zur vollständigen Überführung des Stickstoffs in Ammoniak. Es ist übrigens durchaus kein Grund vorhanden, viel Platinchlorid in Anwendung zu bringen; das Maximum der Wirkung wird schon durch eine äufserst geringe Menge Platin erreicht; 15 Tropfen der Platinlösung üben kaum einen stärkeren Effekt als fünf Tropfen. In der letzteren Menge liegt noch lange keine Gefahr für die Richtigkeit des zu erzielenden Resultates.

Die Analyse der in der Tabelle angeführten Substanzen ist dreifach ohne und dreifach mit Zusatz von Platinchlorid ausgeführt worden. Im ersteren Falle wurden 20 ccm Säuremischung und etwa 0,10—0,15 g Kupferoxyd verwendet; das Erhitzen wurde auch hier bis zum Eintritt einer rein grünen Färbung der Flüssigkeit fortgesetzt und von der Operation des Oxydierens mit Permanganat Abstand genommen.

Substanz	N% (zersetzt mit CuO)	Mittel	N% (zersetzt mit CuO)	Mittel	Differenz im Mittel	Zersetzungsdauer in Minuten	
						(ohne $PtCl_4$)	(mit $PtCl_4$)
Gerstenschrot 1,5 g	1,59 1,56 1,54	1,56	1,54 1,56 1,56	1,55	—0,01	80—85	40—45
Knochenmehl 1 g	1,64 1,64 1,64	1,64	1,57 1,61 1,57	1,58	—0,06	25—30	20—25
Blutdünger 1 g	2,73 2,70 2,70	2,71	2,80 2,80 2,80	2,80	+0,09	65—75	40—45
Erbsenschrot 1 g	4,03 3,99 4,03	4,02	4,06 3,99 4,06	4,04	+0,02	60—70	30—35
Darrmalzkeime 1 g	4,41 4,38 4,41	4,40	4,45 4,41 4,45	4,44	+0,04	75—85	30—35
Baumwollsamenkuchen 1 g	7,04 6,97 7,07	7,03	7,11 7,11 7,11	7,11	+0,08	80—90	35—40
Trockne Hefe 0,5 g	9,45 9,52 9,45	9,47	9,52 9,52 9,45	9,50	+0,03	60—70	25—30
Albumin aus Eiern 0,5 g	11,48 11,62 11,55	11,55	11,83 11,62 11,76	11,74	+0,19	55—65	20—25

Es will nämlich dem Vf. gleichfalls (**85.** 113) scheinen, dafs das Oxydieren mit übermangansaurem Kali, so wie es meist vorgenommen wird, unter Umständen mit kleinen Ammoniakverlusten verknüpft ist, die nicht auf unvorsichtiges Arbeiten zurückzuführen sind. Bekanntlich ist beim Eintragen des Permanganats die lokale Erhitzung der Flüssigkeit oft so stark, dafs Feuererscheinung stattfindet. Es ist denkbar, dafs hierbei durch die hohe Temperatur kleine Mengen von schwefelsaurem Ammoniak unter Bildung von Stickstoffgas zersetzt oder verflüchtigt und durch die reichlich entwickelten Dämpfe fortgeführt werden; es ist aber auch denkbar, dafs die verbrennenden Spuren organischer Substanz noch stickstoffhaltig sind (unter dieser Voraussetzung wird doch wohl die Oxydation mit Permanganat vorgenommen), und dafs so Stickstoffgas als direktes Verbrennungsprodukt auftritt.

Sicher ist die Zersetzung der Substanz und die Ammoniakbildung bei dem eingehaltenen Verfahren eine sehr vollkommene. Die vereinigte Wirkung von Kupferoxyd und Platinchlorid läfst die des Quecksilberoxydes hinter sich, dessen Anwendung überdies eine

Fällung mit Schwefelkalium notwendig macht. Quecksilberoxyd wirkt anfangs sehr rasch, in den späteren Stadien der Zersetzung schreitet aber die Entfärbung der Flüssigkeit sehr langsam vorwärts, so dafs es wünschenswert erscheint, durch Oxydieren mit Permanganat die Arbeit abzukürzen.

Die Zersetzungsdauer ist übrigens für die Versuche ohne Platinchloridzusatz eher zu niedrig, als zu hoch angeschlagen. Die Farbe der Flüssigkeit war hier bei Einhaltung der angegebenen Zersetzungszeiten nach dem Erkalten und nach längerem Stehen immer mehr oder weniger gelblich; die mit Platinchlorid behandelten Proben wurden unter gleichen Umständen immer ganz oder nahezu farblos. Dem scheint auch bei der Mehrzahl der angeführten Beispiele ein höheres Resultat für die mit Platinchlorid ausgeführten Analysen zu entsprechen.

Es empfiehlt sich daher nach den bis jetzt vom Vf. gemachten Erfahrungen die Verwendung von Platinchlorid bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl durch die sehr beträchtliche Zeitersparnis, durch die völlige Entbehrlichkeit des Oxydierens mit Kaliumpermanganat bei vollständiger Zersetzung der organischen Substanz und durch die vollkommen zufriedenstellende Genauigkeit der erzielten Resultate. (Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 1886. 81—84. Ende März. Weihenstephan.)

J. B. Mackintosh, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Phosphor im Eisen und Stahl.* Bei phosphorarmen Eisensorten wird der Phosphor durch Auflösen des Eisens in Salzsäure in Phosphorsäure übergeführt, und diese kann aus neutraler Lösung mit basisch essigsaurem Eisen ausgefällt werden. Ist dagegen das Eisen reicher an Phosphor, so geht ein Teil des Phosphors in Phosphorwassertoff, ein anderer in Phosphorsäure und die niedrigeren Säuren des Phosphors über.

Um den Phosphor im letzteren Falle zu bestimmen, löst man das zu untersuchende Material in Salzsäure auf und leitet die sich entwickelnden Gase mittels eines Luftstromes zunächst durch eine leere Flasche und dann durch zwei Kölbchen, welche mit einer mit Schwefelsäure versetzten Kaliumpermanganatlösung beschickt sind. Nachdem das Eisen sich gelöst hat, werden die Kaliumpermanganatlösungen unter Zusatz von schwefliger Säure und durch Kochen reduziert und letztere mit der Eisenlösung vereinigt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtriert und aus denselben durch Erhitzen die etwa noch vorhandene schweflige Säure vertrieben. Darauf wird ein Teil des Eisens durch Versetzen der Lösung mit wenigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert und durch Kochen mit Natriumacetat als basisches Eisenacetat niedergeschlagen. Man löst diese Fällung, welche auch die Phosphorsäure enthält, in wenig Salzsäure auf und giefst die gewonnene Lösung zu dem mittels Salpetersäure und Kaliumchlorat aufgeschlossenen Rückstand, welcher beim Lösen des Eisens in Salzsäure hinterblieb. Die Flüssigkeit enthält demnach jetzt den im Eisen vorhandenen Phosphor in Form von Phosphorsäure; behufs Abscheidung der Kieselsäure dampft man nun zur Trockne, nimmt in Salpetersäure auf, fällt mit Ammonmolybdat und führt dann die Bestimmung wie gewöhnlich zu Ende. (Amer. Chem. Journ. **7.** 296—306.)

W. P. Headden und **B. Sadler, jun.**, *Einige Versuche über die Brauchbarkeit der Marsh-Berzelius'schen Methode zur quantitativen Bestimmung von Arsen.* Aus ihren Versuchen ziehen die Vff. folgende Schlüsse: 1. Das Zink soll frei von Kohlenstoff und auch in anderer Beziehung rein sein. 2. Das Arsen soll nicht in Form von arseniger Säure vorhanden sein. 3. Eisen, Kupfer, Platin oder deren Salze und wahrscheinlich noch andere Metalle und Metallsalze dürfen nicht zugegen sein. 4. Das Calciumchlorid (zum Trocknen des Gases) soll neutral sein und darf nur einmal gebraucht werden. 5. Die Gasentwicklung soll eine langsame und regelmäfsige sein und das Zersetzungsrohr nur bis auf schwache Rotglut erhitzt werden. (Amer. Chem. Journ. **7.** 338—42.)

Alfr. Riche, *Über die Wertbestimmung des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds.* Dieselbe führt der Vf. mittels Mangandioxyd aus. Man nimmt 4—6 ccm des zu untersuchenden Produktes, oder falls dasselbe sehr verdünnt ist, entsprechend mehr, säuert es mit Schwefelsäure, welche mit ihrem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, an und setzt etwa $^1/_2$ dg Mangansuperoxyd hinzu. Nach Beendigung der Reaktion mufs die Flüssigkeit noch sauer und überschüssiges Mangansuperoxyd noch vorhanden sein. Der dabei entwickelte Sauerstoff wird aufgefangen und gemessen. (Journ. Pharm Chim. [6.] **13.** 249—56.)

P. Ebell, *Zur Analyse des Bleisuperoxyds.* Der Vf. hat folgende Methoden der Analyse des Bleisuperoxyds miteinander verglichen: I. Methoden, welche auf der Ausscheidung von Jod und Messen desselben mit unterschwefligsaurem Natron beruhen, und zwar a. durch Destillation, b. durch direkte Lösung zu $PbCl_4$. II. Bestimmung mit Oxalsäure und Chamäleon. III. Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd, und zwar in-

direkt durch Titrieren des unzersetzten H_2O_2 mittels Chamäleon und b. gasometrische Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs. Die verschiedenen Methoden ergeben folgende Prozentmengen statt 100 PbO_2: Ia 95,8, Ib 95,6, II 96,7, IIIa 96,08, IIIb 93,80, am einfachsten ist die Durchführbarkeit der Jodmethode (Ib) und die Wasserstoffsuperoxydmethode (IIIa). (Rep. anal. Chem. **6.** 141—43.)

T. B. Osborne, *Die quantitative Bestimmung von Niobium.* Bei der Behandlung der Verbindung $NbOF_3 2KF$ mit Zink und Schwefel- oder Salzsäure entstehen bei Anwendung verdünnter Säure blaue, bei konzentrierter Säure braune Lösungen. Bei der Reduktion mit Zink und nachheriger Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man übereinstimmende Resultate, sobald man einen Überschufs von Flufssäure vermeidet und mit konzentrierter Salzsäure und Zink bei 80° reduziert.

Titan bei Gegenwart von Niob zu bestimmen, gelingt nicht nach der von Weller (**83.** 199) angegebenen kolorimetrischen Methode, weil die Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd zu sehr von der Menge der zugesetzten Säure abhängig ist und durch Flufssäure häufig verhindert wird.

Das Prinzip der kolorimetrischen Methode zur Trennung des Titans vom Niob, welche Vf. empfiehlt, beruht darauf, die in Form ihrer Säuren vorhandenen Elemente Tantal, Titan und Niob in Flufssäure zu lösen, abzudampfen, den Rückstand in konzentrierter Salzsäure wieder aufzunehmen und mit amalgamiertem Zink zu reduzieren. Damit hierbei die Fluorwasserstoffsäure entfernt wird, nimmt man die Operation in einem Glafsgefäfse vor. Die bei der Reduktion restierende Flüssigkeit wird mit Chamäleon titriert und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Wiederansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in derselben das Titan auf kolorimetrischem Wege ermittelt. (Amer. Journ. of Science [3.] **30.** 329—37.)

Ad. Carnot, *Über die Trennung und Bestimmung des Kupfers, Kadmiums, Zinks und Nickels.* Die Methode, welche der Vf. hierzu empfiehlt, gründet sich auf die Anwendung von Natrium- und Ammoniumhyposulfits und von Schwefelwasserstoff in Lösungen, welche succesive mit Schwefelsäure oder Salzsäure, mit Oxalsäure und zuletzt mit Essigsäure angesäuert werden. Die Fällung des Kupfers durch Natriumhyposulfit aus heifser schwefelsaurer Lösung behufs Trennung von Zink und Nickel wurde zuerst von Flajolot (Ann Chim. Phys. 1853) angewendet. Viel später benutzte Vortmann (Ztschr. anal. Chem. 1881) dasselbe Reagens zur Trennung des Kupfers vom Kadmium. Der Vf. bedient sich dafür lieber des Ammoniumhyposulfits.

Die Lösung, welche Kupfer, Kadmium und andere Metalle enthält, wird mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnt und mit 10—15 ccm Salzsäure angesäuert, dann zum Sieden erhitzt und mit Hyposulfit versetzt, welches man in kleinen Mengen zusetzt, bis der Niederschlag, welcher anfangs dunkelbraun erscheint, eine Zeit lang weifs und milchig durch ausgeschiedenen Schwefel bleibt. Sobald die Flüssigkeit durch Sieden klar geworden ist, filtriert man den Niederschlag ab, welcher alles Cu_2S enthält. Man trocknet, verbrennt das Filter, mischt Schwefelblumen zu und calziniert in einem kleinen Tiegel, in welchen man trocknen Wasserstoff leitet (H. Rose). Das so gewonnene Cu_2S enthält 79,87 p. c. Kupfer. Das Kadmium kann dann durch Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniumsulfhydrat gefällt werden.

Die Trennung des Kadmiums läfst sich mit grofser Genauigkeit auf ähnliche Weise ausführen, doch mufs man Sorge tragen, dafs die Lösung keine andere freie Säure, als Oxalsäure enthält, und dafs dem Sulfitniederschlag keine Oxalate beigemengt sind. Hierbei ist zu beachten, dafs das Zink als neutrales Oxalat, welches in dem Ammoniaksalz wenig löslich ist, gefällt wird, während das Kadmium bei Gegenwart von Ammoniak ein Doppeloxalat bildet, das sich sehr leicht in demselben Reagens löst. Setzt man vorher 10 Tle. Ammoniaksalz auf 1 Tl. Metall zu, so kann man die Fällung des Kadmiums durch Oxalsäure oder durch oxalsaures Ammoniak vollständig verhüten. Hiernach wird man folgendermafsen verfahren.

Die Lösung, welche sauer und nicht sehr stark verdünnt ist, wird genau mit Ammoniak neutralisiert, dann setzt man überschüssiges Ammoniaksalz und ungefähr 2 g gelöste Oxalsäure hinzu und erhitzt einige Minuten lang zum Sieden. Ist das Zink in grofser Menge vorhanden, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Oxalat, welchen man durch dekantieren trennt und mit einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes auswäscht. Ist die Menge des Zinks gering, so entsteht kein Niederschlag. Die Lösung, welche alles Kadmium und etwas Zink enthält, wird auf 200—250 ccm verdünnt und zum Sieden erhitzt, wobei sich kein neuer Niederschlag bilden darf. Hierauf setzt man nach und nach oder auch gleich auf einmal Natrium- oder Ammoniumhyposulfit hinzu, säuert von neuem durch Oxalsäure an und erhält so lange im Sieden, als der orangegelbe Niederschlag des Kadmiumsulfides anscheinend noch zunimmt. Jeder neue Zusatz des Reagens bewirkt

zuerst eine Abscheidung von weißem Schwefel, statt dessen allmählich der orangegelbe Niederschlag auftritt. Um sich zu überzeugen, daß die Fällung vollständig ist, dekantiert man einen Teil der Flüssigkeit auf ein Filter, setzt etwas Hyposulfit und Oxalsäure zu und erhitzt von neuem zum Sieden, wobei sich nur eine milchigweiße Trübung und später ein hellgelber Absatz von Schwefel bilden darf. Das so entstandene Schwefelkadmium ist dicht, wenig voluminös, leicht auszuwaschen und vollständig frei von Zink. Man löst es auf dem Filter durch verdünnte heiße Salpetersäure, verdampft die Flüssigkeit in einem kleinen tarierten Tiegel zur Trockne, nimmt mit etwas verdünnter Schwefelsäure auf, verdampft von neuem, glüht und wägt das Kadmium als Sulfat SO_3, CdO, welches 53,84 p. c. Metall enthält.

Das Zink befindet sich in der salzsauren Lösung und in dem ersten krystallinischen Niederschlage. Dieser wird für sich geglüht und in Zinkoxyd umgewandelt. Aus der Lösung fällt man das Zink durch einen Strom Schwefelwasserstoff, filtriert, trocknet, verbrennt das Filter und glüht das Ganze in einem kleinen Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome. Zuletzt wird das Zinksulfid, das Sulfat, welches sich beim Verbrennen des Filters gebildet hat, und das Oxyd, welches durch Zersetzung des Oxalats erhalten wurde, vollständig in Sulfid umgewandelt. Man wägt es als ZnS, welches 67,13 p. c. Zink enthält. (C. r. **102**. 621—24. [15.*] März.)

Ad. Carnot, *Trennung und Bestimmung des Kupfers, Kadmiums, Zinks, Nickels und Kobalts von Mangan und von Eisen.* Nachdem in der vorstehenden Mitteilung gezeigt worden ist, in welcher Weise man das Kupfer vom Kadmium und letzteres vom Zink durch Ammonium- oder Natriumhyposulfit trennt, beschreibt der Vf. jetzt, wie die Trennung des Zinks, Nickels oder Kobalts vom Mangan, sowie vom Eisen durch Schwefelwasserstoff bewirkt wird, indem man dabei den Zustand der Flüssigkeiten für die aufeinander folgenden Fällungen abändert.

Das Zink kann für sich allein als weißes Schwefelzink gefällt werden, indem man die Lösung vollständig durch Ammoniak neutralisiert, dann durch Oxalsäure schwach ansäuert und einen raschen Strom Schwefelwasserstoff hindurch leitet. Man muß mit verdünnter Flüssigkeit und in der Kälte arbeiten, damit sich kein Oxalat des Zinks oder der anderen Metalle mit abscheidet. Der gebildete Niederschlag enthält alles Zink, welches man nach dem Glühen in trocknem Schwefelwasserstoff als Sulfid ZnS bestimmt.

Wenn die Lösung, aus der das Zink abgeschieden ist, nur noch Nickel oder Kobalt enthält, so setzt man etwas Ammoniak und Schwefelammonium hinzu, digeriert einige Minuten, säuert durch Essigsäure an, erhitzt zum Sieden und sammelt das Nickel- oder Kobaltsulfid auf dem Filter. Man muß sich aber überzeugen, ob der Niederschlag vollständig ist, indem man prüft, ob sich die filtrierte Flüssigkeit braun oder schwarz färbt, wenn man sie mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt; tritt diese Färbung ein, so muß man das Sulfhydrat von neuem durch Kochen mit Essigsäure zersetzen. Der Niederschlag wird durch Glühen in einem Rose'schen Tiegel, durch dessen Rohr man zuerst Schwefelwasserstoff und dann Wasserstoff leitet, in NiS oder CoS umgewandelt.

Enthält die Lösung nur Eisen, so wird dieses einfach durch Ammoniak und Sulfhydrat ausgefällt.

Ist aber außer dem Eisen auch noch Nickel vorhanden, so kann man beide zusammen als NiS und FeS fällen, indem man ebenso wie beim Nickel angegeben wurde oder auch in der hier gleich anzugebenden Weise verfährt.

Wenn nämlich die Flüssigkeit noch Nickel, Eisen und Mangan enthält, so neutralisiert man die schwach oxalsaure Lösung durch Ammoniak, setzt neutrales Ammonium- oder Natriumacetat im Überschuß hinzu, säuert von neuem sehr schwach mit Essigsäure an, leitet hinreichend lange Schwefelwasserstoff hindurch, verstöpselt das Gefäß und läßt den schwarzen Niederschlag, welcher Nickel- und Eisensulfid enthält, sich absetzen. Die filtrierte Lösung wird mit Ammoniak und Sulfhydrat versetzt und giebt einen fleischroten Niederschlag von Schwefelmangan, welcher vollkommen frei von den übrigen Metallen ist. Er wird durch Glühen in Schwefelwasserstoff in grünes Mangansulfür MnS umgewandelt.

In derselben Weise kann man durch Anwendung eines großen Überschusses von Schwefelwasserstoff in schwach essigsaurer Lösung eine sehr glatte Trennung des Eisens von Mangan bewirken. Diese Methode empfiehlt sich in verschiedenen Fällen besser als das Sieden der Acetate; letzteres läßt besonders dann zu wünschen übrig, wenn das Eisen in großem Überschuß vorhanden ist.

Die Trennung des Eisens vom Zink erfolgt sowohl durch Ammoniak, als auch durch Acetat nur unvollkommen. Besser ist es, in folgender Weise zu erfahren. Man neutralisiert fast genau mit Ammoniak, verdünnt mit viel Wasser und setzt Ammoniumchlorid

und Ammoniumoxalat hinzu, letzteres aber nur in sehr kleiner Menge, damit sich dem Schwefelzink später nicht Eisenoxalat beimischt, welches jenem nach dem Glühen in Schwefelwasserstoff eine schwarze Färbung erteilen würde. Tritt dieser Umstand ein, so mufs man vor dem Wägen zuerst in reinem Wasserstoff glühen und dann das FeS abziehen, indem man den Rückstand in Königswasser löst und durch Ammoniak die kleine Menge Eisen fällt, welche im Niederschlage vorhanden war.

Vf. giebt schliefslich analytische Belege, auf die hiermit verwiesen sei. (C. r. **102**. 678—81. [22.*] März.)

R. Bensemann, *Zur Untersuchung der Fette.* (Forts. von **84**. 499). Der Vf. beschreibt eine Abänderung, die er an den Schmelzröhrchen vorgenommen hat, um dasselbe zur Bestimmung geeigneter zu machen (s. Original). Aufserdem teilt er folgende Fortsetzung der Schmelzpunktstabelle mit.

	Anfangspunkt des Schmelzens des Fettes	Gehalt des Fettes an wasserunlösl. Fettsäuren	Anfangsp. des Schmelzens d. wasserunlöslichen Fettsäuren des Fettes	Endpunkt des Schmelzens d. wasserunlöslichen Fettsäuren des Fettes
	Grad Celsius	Prozent	Grad Celsius	Grad Celsius
Holländisches Kunstbutterfett	21—22	94,71	39—40	42—43
Rindertalg	45—46	95,57	43—44	46—47
Hammeltalg	50—51	95,54	49—50	53—54
Schweinefett	45—46	95,80	43—44	46—47
Kuhbutterfett	34—35	88,14	41—42	43—44
Desgl.	34—35	87,84	41—42	44—45
Desgl.	35—36	88,96	42—43	44—45
Gänsefett	33—34	95,88	37—38	40—41
Rinderfett	43—44	95,07	42—43	45—46

(Rep. anal. Chem. **6**. 202.)

Kleine Mitteilungen.

Tresteressig, von J. Bersch. Während sich in den Weinländern die abgeprefsten Weintrester sehr gut auf Weinessig verarbeiten lassen, werden dieselben in Deutschland nur als Viehfutter oder als Dünger benutzt. Dem Vf. gebührt das Verdienst, eine Methode angegeben zu haben, mittels der man auch bei uns einen Weinessig aus Trestern erzeugen kann, und sei im Folgenden hierüber Aufschlufs gegeben. Weintrester gehen bei einer höheren Temperatur bald in Zersetzung über, und steigt hierbei die Temperatur eines Tresterhaufens oft so hoch, dafs derselbe zu dampfen beginnt. Zuvörderst macht sich hierbei ein Geruch nach reinem Alkohol bemerkbar, indem die gewöhnliche geistige Gärung auftritt, da die geringen Mengen Traubensaft, die in den Trestern zurükblieben, vergären. Am Ende dieses Gärungsvorganges macht sich ein äufserst angenehmer Fruchtgeruch bemerkbar, indem neben dem Alkoholferment auch noch das Essigferment zur Entwickelung kommt, und die Entwickelung durch die erhöhte Temperatur der gärenden Masse befördert wird. Wenn man die Weintrester jetzt der weiteren Einwirkung der Gärung überlassen würde, so wird man die Wahrnehmung machen, dafs der Essiggeruch schnell nachläfst, und dafs an seine Stelle ein unangenehmer, käseartiger Geruch tritt. Hieraus erhellt, dafs man die Gärung so führen mufs, dafs man nach vollendeter geistiger Gärung als Resultat eine möglichst reine Essiggärung hat. In dem Falle, dafs man die Trester nur mit Wasser behandeln würde, würde man einen Essig von geringer Stärke erhalten; um demnach einen stärkeren Essig zu erzielen, mufs man Zucker hinzusetzen, damit in der Flüssigkeit eine Alkoholmenge erzeugt wird, die eine entsprechende Menge von Essigsäure liefert. Nach dem Vf. versetzt man nun am zweckmäfsigsten die Trester mit ihrer doppelten Gewichtsmenge an Wasser und läfst das Ganze in einem Bottich so lange an einem warmen Orte stehen, bis eine lebhafte Gärung eintritt. Dadurch, dafs sich in grofsen Mengen aus der Flüssigkeit Kohlensäure entwickelt, wird ein Teil der Trester hoch über den Spiegel der Flüssigkeit gehoben; um diesem Übelstande zu begegnen, ist es praktisch, einen durchlöcherten Holzboden unter dem Spiegel der Flüssigkeit zu befestigen, oder in Zwischenräumen von einigen Stunden die emporgetauchten Trester mittels Krücken unterzutauchen. Sobald die Masse in voller Gärung sich befindet, wird sie bei weitem dünnflüssiger

als vorher, und kommt diese Erscheinung daher, dafs durch die Kohlensäureentwickelung auch die beim Pressen unversehrt gebliebenen Traubenzellen zerrissen werden und ihren Inhalt, den Most, entleeren. Durch ein am Boden des Bottichs befindliches Loch zapft man die Flüssigkeit ab und prefst auf der Weinpresse die Trester aus. Um nun aus dieser Flüssigkeit einen in Geschmack, Geruch und Farbe dem gewöhnlichen Weinessig gleichen Essig zu erhalten, setzt man auf je 1 hl der gewonnenen Flüssigkeit 8 bis 10 kg Rübenzuckermehl hinzu. Durch den Zusatz des Zuckers tritt abermals eine stürmische Gärung der Flüssigkeit ein, die bei einer 16—18° C. betragenden Temperatur in sechs bis acht Tagen ziemlich beendet ist. Bemerkt man, dafs sich die Gärung ihrem Ende zuneigt, so giebt man der Flüssigkeit ein paar Liter jener Flüssigkeit hinzu, auf der man das Essigferment erzogen hat. Würde man diesen Zusatz eher hinzugeben, d. h. dann, wenn die Alkoholgärung noch stark im Gange ist, so würde das Essigferment unwirksam sein, indem es durch die dicke Kohlensäureschicht, die auf der Flüssigkeit lagert, von der Berührung mit der Luft abgeschlossen würde. Andererseits darf man jedoch auch nicht zu lange mit dem Zusatz warten, indem sonst der Fall eintreten kann, dafs auf der an Eiweifs noch reichen Flüssigkeit Kahmferment sich entwickelt. Der richtige Punkt, das Essigferment hinzuzusetzen, ist dann, wenn die Flüssigkeit in ihren oberen Teilen sich zu klären anfängt und wenn ein bis an den Spiegel der Flüssigkeit gehaltenes brennendes Holzstückchen nicht verlischt. Nach dem Vf. giebt es ein einfaches Mittel, um die sich noch entwickelnde Kohlensäure unschädlich zu machen, indem man nach dem Zusatze der in Essiggärung befindlichen Flüssigkeit nur ein Loch in den Bottich zu bohren braucht. Die Kohlensäure, welche noch entsteht, entweicht, da sie ein dichteres Gas als die Luft ist, durch diese Öffnung, und die Oberfläche der Flüssigkeit nur steht stets mit der Luft in Berührung. Je nach dem Rauminhalte der Bottiche ist, wenn die Temperatur der Flüssigkeit entsprechend hochgehalten wird, die Umwandlung des vorhandenen Alkohols und der Reste des Zuckers in Essigsäure binnen drei bis fünf Wochen beendet, und kann der Tresteressig unter Beobachtung der folgenden Vorsichtsmafsregel dann abgezogen werden. Zu diesem Zwecke senkt man einen (zinkfreien) Kautschukschlauch einige Dezimeter tief in die in dem Bottiche befindliche Flüssigkeit und saugt an dem freien Ende des Schlauches; bald fliefst der Essig in das Aufbewahrungsfäfs ab, und senkt man, je nachdem die Flüssigkeit abläuft, vorsichtig immer tiefer den Schlauch in den Bottich ein, so erhält man den Essig als klare Flüssigkeit. Würde man schnell die Flüssigkeit abziehen wollen, so würde man, da sich an dem Boden der Bottiche grofse Mengen von Weinhefe, gemischt mit abgestorbenem Essigfermente, lagern, diese mit in den Essig bringen. Bemerkt man bei dem langsamen Abziehen, dafs die Flüssigkeit trübe abzulaufen beginnt, so geht Bodensatz mit über, weswegen man sofort den Kautschukschlauch aus dem Bottich nehmen mufs. Den Bodenschlamm bringt man in einen aus dichter Leinwand angefertigten Filtriersack, der in einer geeigneten Holzstellage frei dahängt. Die im Anfang trübe aus dem Sacke abfliefsende Flüssigkeit giebt man in denselben zurück, bis sie ziemlich klar abzufliefsen beginnt; schliefslich wird diese Flüssigkeit für sich allein, behufs völliger Klärung, in einem kleinen Fasse gelagert. Der auf diese Weise gewonnene Tresteressig schmeckt und riecht genau wie gewöhnlicher Weinessig: auch seine Farbe ähnelt letzterem; einen einzigen Unterschied bietet der Tresteressig nur darin, dafs er weniger Weinsäure und Weinstein enthält als jener, der aus direkt aus der Traube gekeltertem Weine hergestellt wird. (D. Dest.-Ztg.; Ind.-Bl. **23.** 38—39.)

Über die Verwendung flüssiger Kohlensäure, von Raydt. Der Vf. hielt im Ingenieurverein zu Hannover einen Vortrag, über welchen in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure folgendermafsen berichtet wird.

Der Vortragende berichtet zunächst über den jetzigen Stand der durch ihn ins Leben gerufenen neuen Industrie der gewerblichen Verwendung flüssiger Kohlensäure. Die Zahl der regelmäfsigen Abnehmer dieses Artikels hat im verflossenen Jahre bedeutend zugenommen und ist fortgesetzt in starkem Wachsen begriffen; sie beträgt zur Zeit etwa 2500, von denen allein auf Berlin über 700 kommen. Der Ausbreitung im Westen Deutschlands, sowie in Frankreich, Belgien und Holland war es sehr förderlich, dafs im vorigen Sommer in Burgbrohl im Rheinlande eine neue Fabrik für flüssige Kohlensäure errichtet wurde, welche die dort aus einem Bohrloche von etwa 50 m Tiefe völlig rein und luftfrei mit grofser Gewalt aus der Erde strömende „natürliche“ Kohlensäure verwendet.

Schätzungsweise beträgt das Gewicht der täglich aus dem einen Bohrloche ausströmenden Gasmenge, von welcher bis jetzt nur ein Teil benutzt wird, 5000 kg, entsprechend etwa 2 500 000 l Gas. Nach Vollendung des Bohrloches und bei späterer Gelegenheit, als einmal die Glocke, mit welcher die Quelle bedeckt ist, abgerissen wurde, warf die Kohlensäure das Wasser, mit welchem sie heraufkommt, in kräftigem, natürlichem Springbrunnen gegen 10 m hoch. Das Wasser, ein stark eisenhaltiger Mineralbrunnen, wird zugleich zu der bei Kompression der Kohlensäure sehr wichtigen Kühlung benutzt.

An die verbreitetste Verwendung der flüssigen Kohlensäure zum Bierausschank hat sich diejenige zum Spunden, Klären und Abziehen des Bieres angeschlossen. Insbesondere haben die von

LINTNER, dem Direktor der Brauerschule und Versuchsbrauerei in Weihenstephan, angestellten Versuche sehr günstige Resultate ergeben. Der Vortragende teilt Näheres hierüber mit.

Aufserdem sind zahlreiche andere technische Anwendungen der flüssigen Kohlensäure in Entwicklung begriffen. Von allen ist aber nächst derjenigen zur Bierpression die Verwendung zur Fabrikation von Mineralwasser, Schaumwein und Brauselimonade die verbreitetste. Der Vortragende bespricht zunächst einleitend die anderen, bisher üblichen Methoden zur Herstellung kohlensäurehaltiger Getränke, und beschreibt und zeigt dann unter Vorführung eines von der Firma HEUSER & Co. in Hannover in bester Ausführung gelieferten Apparates die Fabrikation von künstlichem Selterwasser. Dieselbe vollzieht sich in einfachster und reinlichster Weise.

Der flüssige Zustand liefert aufser dem fertigen, völlig reinen Gase den zum Imprägnieren des Wassers erforderlichen Druck. Durch Öffnen des Flaschenventiles strömt das Gas in den Kessel und stellt hier in wenigen Sekunden den gewünschten Druck von 5—6 Atmosphären her; ein stark entlastendes Sicherheitsventil beseitigt jede Gefahr. Vom Kessel aus wird die Kohlensäure dem Mischgefäfse zugeführt und imprägniert das Wasser innerhalb weniger Minuten. Die gesamten Herstellungskosten belaufen sich für 80 l auf 3,95 M, so dafs die Drittelliterflasche sich auf $1^5/_8$ Pf. stellt, beim Verkaufe zu 25 Pf. also ein ganz netter Nutzen abfällt. Aufser der Einfachheit, Bequemlichkeit und Reinlichkeit des Verfahrens ist besonders wichtig, dafs die Kohlensäure, um bei dem angewandten Drucke flüssig zu werden, völlig luftfrei sein mufs, während bei dem gewöhnlichen Verfahren häufig lufthaltige Kohlensäure verwendet wird, welche nur ein schlechtes Fabrikat liefern kann; der Luftgehalt macht sich z. B. durch das explosionsartige Herausschleudern des Wassers beim Öffnen der Flaschen geltend.

Ferner ist es für die gute Imprägnierung von Wichtigkeit, dafs durch die Expansion der Kohlensäure aus dem flüssigen Zustande erhebliche Kälte entwickelt wird, während bei allen anderen Apparaten, seien es Pumpapparate, „Selbstentwickler" oder Apparate nach dem System BEINS, das Gas sich erwärmt und dadurch das Imprägnieren erschwert. Der Vortragende bespricht die Aufnahmefähigkeit von Wasser und Alkohol für Kohlensäure bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen, erörtert ferner die Bearbeitung, welche manche sogenannte natürliche Mineralwässer, wie der Birresborner- und der Apollinarisbrunnen, erfahren, und erwähnt schliefslich, dafs bereits einige vierzig Fabrikanten kohlensäurehaltiger Getränke mit flüssiger Kohlensäure arbeiten und grofse Mengen davon verbrauchen. (Durch Ind.-Bl. **23**. 68—69.)

Petroleumfeuerung in Rufsland. Die Anwendung des Petroleums als Feuerungsmaterial ist an dem Kaspischen Meere und an der Wolga für Dampfkessel und namentlich für Schiffsdampfkessel fast allgemein in Anwendung. Die Lieferung des Petroleums geschieht vorzugsweise aus dem Bakudistrikte am Kaspischen Meere, welcher für lange Zeit jährlich 1 000 000 t schaffen kann. Da die Transportkosten fast die einzigen Kosten dieser Feuerung sind, so kann das Produkt über den gröfsten Teil Rufslands sehr billig verbreitet werden und wird dasselbe dem englischen Kohlenhandel nach den russischen Häfen bedeutende Konkurrenz machen.

Die Gebrüder NOBEL haben Zisternenschiffe gebaut, in welche das Öl direkt von den Brunnen läuft. Diese Schiffe tragen dasselbe quer über das Kaspische Meer und die Wolga entlang, und grofse Reservoirgüterwagen befördern es auf der Eisenbahn. An der Mündung der Wolga wird es in kleinere Dampfer gepumpt, in denen es auf dem Flusse nach Tzaritzin befördert wird zur Ansammlung in grofsen Reservoirs, aus welchen es in Güterwagen nach den verschiedenen, im Lande verteilten Depots gebracht wird.

Das Prinzip der Feuerung mit diesem Materiale besteht darin, dafs man gegen den Ölstrahl einen feinen Dampfstrahl in der Feuerbuchse behufs Zerstäubung des ersteren leitet. Ein einfacher Hahn an dem Zuflufsrohre reguliert die Verbrennung, und die Sicherheit des Systems ist praktisch erwiesen. Eine Tonne Öl ist in der Heizkraft gleich drei Tonnen Kohlen; es bedarf, was besonders für Schiffe wichtig ist, nicht der Arbeit des Schürens; ein Mann beobachtet, was zu wesentlichen Ersparungen führt, eine ganze Anzahl von Feuern. Das Öl kostet gegenwärtig etwa $1^1/_2$ mal so viel pro Tonne als Kohlen, was aber immer noch eine Ersparung von 50 p. c. ergiebt. Der Preis wird sich aber mutmafslich noch niedriger stellen, da noch andere ölhaltige Gegenden, u. a. in Turkestan, im russischen Reiche existieren. (Österr.-Ungar. Gastechniker 1885. Nr. 7; B.- u. H.-Z. **45**. 128.)

Eine Vorschrift zur Herstellung von Chartreuse. Für Chartreuse jaune gilt die folgende: 24 Gewtle. Angelikaöl, 3 Tle. Kajeputöl, 1 Tl. Kalmusöl, 2 Tle. Nelkenöl, 2 Tle. Korianderöl, 3 Tle. Ysopöl, 4 Tle. Macisöl, 3 Tle. Melissenöl, 3000 Tle. Spiritus, 1200 Tle. Zucker, 1800 Tle. destilliertes Wasser und soviel Saffrantinktur, als zur gehörigen Färbung nötig. Chartreuse verte enthält in derselben Menge nur 900 Tle. Zucker; er wird mit Indigolösung bis zur gelbgrünen Färbung versetzt. Chartreuse blanche enthält in 6000 Tln. nur 600 Tle. Zucker. (Ind.-Bl. **23**. 16.)

Melasseentzuckerung mittels Kalk und Magnesia, von LUDWIG HARPERATH. Die auf ungefähr 8 p. c. Zucker verdünnte Melasse wird mit einem Gemische von 32,7 Tln. Kalk und 11,7 Tln. Magnesia oder der entsprechenden Menge gebranntem Dolomit versetzt. Beim Mischen von Kalk und Magnesia wendet man zweckmäfsig die Hydrate oder wenigstens den Kalk als Hydrat an und brennt die Masse nach innigem Mischen von neuem.

Eine Erwärmung während der Zugabe der Mischung zur Melasse findet entweder gar nicht statt oder doch nur derart, dafs eine vollständige Ausfällung des Zuckers stets erzielt wird. Man wendet dabei Abkühlung nicht an, weil sich das Magnesiakalksaccharat im Gegensatze zum drei- oder mehrbasischem Kalksaccharat stets ohne Abkühlen bildet und sogar bei Temperaturen über 50° (jedoch nicht bei Temperaturen zwischen 30 und 50°). Das gelb gefärbte Magnesiakalksaccharat (1 Zucker, 1 Magnesia, 2 Kalk) ist stabiler und kompakter als das Kalksaccharat. Bei vollständiger Ausfällung findet gar keine, sonst aber nur nach längerer Zeit eine ganz langsame Rückbildung statt. Reinigung und Zerlegung wird nach bekannter Methode bewirkt. Kalk und Magnesia werden aus den Carbonaten durch Brennen regeneriert. (D. P.)

Inhalt: Anschütz, R., Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe 360. — Armstrong, H. E., Einwirkung des elektrischen Lichtes auf chemische Verbindungen 354. — Bartoli, A., u. E. Stracciati, Kohlenwasserst. des amerik. Petroleums 361. — Bensemann, R., Untersuch. der Fette 381. — Bersch, J., Tresteressig 381. — Bichat. E., Spalt. v. optisch inakt. Säuren 365. — Boltzmann, L., BUNSEN's Eiskalorimeter 354; Untersuch. des Euchlorins 354. — Burkhard, G., App. zur Bestimm. der Kohlens. in Saturationsgasen 372. — Caméré, Mineralwasser von Chatel-Guyon 370. — Carette, H., Oxydation der Fettsäuren 363. — Carnelley, Th., Chemisches Gesetz 354. — Carnot, A., Bestimmung von Kupfer, Kadmium, Zink und Nickel 379. 380. — Cooper, A. B., Auffindung von Metallen in Trinkwasser 374. — Dana, A. G., Gahnit von Row, Massachusetts 369. — Didier, P., Wolframate des Cers 359. — Ditte, A., Verbb. der Vanadinsäure mit Sauerstoffsäuren 360. — Ebell, P., Analyse des Bleisuperoxydes 378. — Fabre, Ch., Selenide des Kaliums und Natriums 358. — Gibbs, W., Zusammengesetzte organische Säuren 356. — Gorboff, A., und A. Kessler, Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodmethylen 361. — Gortaloff, A., und A. Saytzeff, Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Butyron 366. — Hartley, W. N., Relation zwischen Molekularstruktur und Spektrum der Kohlenstoffverbb. 353. — Harperath, L., Melasseentzuckerung mittels Kalk und Magnesia 384. — Headden, W. B., und B. Sadler jun., Quant. Bestimmung von Arsen 378. — Henry, L., Dioxylmethan 360. — Hill, H. B., u. C. R. Sanger, Brombrenzschleimsäure 365. — Holthof, C., Schöne's Schlemmapparat 372. — Hugounenq, L., Amylmonochloracetat 365. — Iwan, A., Asphalt 369. — Kubel, Magnesiumacetat 359. — Lidow, L., Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalke 374. — Lippmann, E. O. v., Raffinose im Rübensafte 367. — Lippmann, E., und F. Fleissner, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 371. — Lovén, J. M., Schwefelhaltige Derivate der Buttersäure 363. — Mackintosh, J. B., Bestimmung von Phosphor im Eisen und Stahl 378. — Mallet, J. W., Explosives Eis 357. — Moers, Brunnen der Stadt Mülheim 369. — Moissan, H., Einwirkung von rotglühendem Platin auf Phosphorfluoride 355. — Mühe, J., Prüfung von Jodkalium 375. — Munro, J. M. H., Embolit von St. Arnaud, Victoria 369. — Osborne, T. B., Quant. Bestimmung von Niobium 379. — Penfield, S. L., Krystallisierter Tiemannit und Metazinnabarit 369. — Petroleumfeuerung in Rufsland 383. — Pickering, S. U., Einflufs der Temperatur auf die Verbindungswärme 355. — v. Planta, A., Nektararten 367. — Poleck, Th., Thermen von Warmbrunn 369. — Putz, H., Graphiterde des Passauer Waldes 369. — Ramsay, W., und S. Young, Bestimmung des Siedepunktes 354; Dampfspannung von Brom und Jod 355. — Raydt, Verwendung flüssiger Kohlensäure 382. — Riche, A., Wertbestimmung des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes 378. — Rideal, S., Einwirkung von Ammoniak auf Chromyldichlorid 359. — Sänger, A., Unterphosphorsäure 356. — Salzer, Th., Unterphosphorsäure 356. — Saytzeff, A., Oxydation der Öl- und Elaïdinsäure 363. — Seelig, H., Molekularkräfte 354. — Shepard, Ch. U., Meteoreisen von Trinity-County, Californien 371. — Strohecker, J. R., Die Ceritoxyde in praktischer Anwendung 359; Ceritoxyde, Yttererde etc. in diluvialen Thonen 359. — Tschebotareff, A., und A. Saytzeff, Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron 365. — Ulsch, K., Bestimmung des Stickstoffes 375. — Van t'Hoff, J. H., Der chemische Gleichgewichtszustand 353. — Veley, V. H., Schwefelverbindungen des Bariums 359. — Vorschrift zur Herstellung von Chartreuse 383. — Weidel, H., und J. Herzig, Isocinchomeronsäure 366. — Weppen und Lüders, Prüfung des Jodkaliums 374.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 13 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 21. Chemisches Central-Blatt. 26. Mai 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Giac. Ciamician und **P. Silber**, *Verfahren zur Darstellung von Tetrajodpyrrol, genannt „Jodol“.* Wenn man eine alkoholische Lösung von Pyrrol mit einer alkoholischen Jodlösung einige Tage stehen läfst und dann Wasser zusetzt, so scheidet sich Jodol in gelben Flocken aus. Die Bildung von Tetrajodpyrrol erfolgt in glatterer Weise, wenn man dafür sorgt, dafs die sich bildende Jodwasserstoffsäure sofort durch Alkalien, organische Basen, Metalloxyde u. dergl. gebunden oder durch Oxydationsmittel Eisenchlorid, Kupfersulfat, Chlor, Brom etc., ebenso auch durch Jodsäure zersetzt wird.

Das Jodol ist gelblichweifs, zersetzt sich bei direktem Lichte leicht, löst sich in Alkohol, etwas in Äther, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen auf 140—150° zersetzt es sich unter Entwicklung von Joddämpfen. (D. R.-P. 35130. 9. Juni 1885.)

J. Spohr, *Über den Einflufs der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren.* (Journ. prakt. Chem. **33.** 265—85.)

Peter Klason, *Über normale Melamine.* Melamin, Trimethylmelamin, Triäthylmelamin, Triphenylmelamin, p-Tritolylmelamin, Monophenylmelamin, Ammelin, Thioammellin, Ammellid (Liebig's Melanurensäure), amidodithiocyanursaures Äthyl, diamidothiocyanursaures Äthyl, amidothiocyanursaures Amyl. (Journ. prakt. Chem. **33.** 290—300. Lund.)

Peter Klason, *Über Melamverbindungen.* Der Vf. stellte „rohes Melam“ durch Erhitzen von 325 g Rhodanammonium im Ölbade auf 260° dar und erhielt 125 g einer weifsen, schwach gelblich gefärbten Masse. Aus dieser wurden durch kochendes Wasser 85 g extrahiert und aus der Lösung durch Zusatz von Natriumcarbonat 26 g krystallisiertes Melamin abgeschieden. Da dieses als rhodanwasserstoffsaures Salz im rohen Melan vorhanden war, so bestand etwa die Hälfte des in Lösung gegangenen aus rhodanwasserstoffsaurem Melamin. Die andere Hälfte des Gelösten bestand aus Rhodanwasserstoff und anderen, nicht näher zu bestimmenden Substanzen.

Der Teil des rohen Melams, welcher sich in siedendem Wasser nicht löste (40 g), wurde in der Kälte mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei 5 g Rhodanwasserstoff in Lösung gingen. Der Rückstand wurde analysiert. Es ergaben sich Zahlen, die auf ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Melam und Melem deuteten. 35 g dieser nun schwefelfreien Produkte wurden mit 140 g Kalihydrat in 3 l Wasser gelöst, auf dem Wasserbade 24 Stunden erwärmt. Es gingen 19 g in Lösung. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte Substanz, nachdem sie ausgewaschen war, wurde in warmer Sodalösung gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierte der gröfste Teil aus und bestand aus Ammelin. Die rückständige kalte Sodalösung enthielt etwas Ammelid.

Der durch die Kalilauge noch ungelöste Teil wog 16 g. Er wurde analysiert. Es fanden sich beinahe die für Melem berechneten Zahlen. Es wurde mit konzentrierter Kalilauge (1 Tl. Kalihydrat, 2 Tle. Wasser) erwärmt, bis bei Zusatz von Wasser kein Niederschlag entstand. Die Lösung enthielt nur Ammelid und sehr wenig Cyanursäure.

Diese Untersuchung berichtigt somit ältere Angaben von LIEBIG und die anderer. Erstens geht daraus hervor, dafs Melamin nicht aus Melam entsteht durch einen Hydratationsprozefs, wie LIEBIG, CLAUS u. a. angenommen haben, sondern dafs alles Melamin, welches die betreffenden Vff. aus Melam durch Kochen mit Kalilauge dargestellt haben, schon in dem Ausgangsprodukte als rhodanwasserstoffsaures Salz vorhanden ist. Weiter folgt aus der Untersuchung, dafs der sogenannte reine Melam, erhalten aus dem Rohprodukte durch Behandlung mit Wasser und Kali, kein chemisches Individuum ist mit der von LIEBIG angegebenen Zusammensetzung $C_6H_9N_{11}$, sondern ein Gemisch von diesem (Melam) und Melem von der Zusammensetzung $C_6H_7N_{10}$, wozu mehr oder weniger Melon kommt, je nach der Stärke des Erhitzens.

LIEBIG's „reines Melam" ist somit ein Gemisch von Melam und Melem. Vollständig können diese nicht von einander getrennt werden. In folgender Weise können daraus kleine Mengen reines Melam gewonnen werden. Die Mischung von Melam und Melem wird mit bedeutenden Mengen sehr verdünnter Salzsäure gekocht. Es wird filtriert und das Filtrat mit Kalilauge im Überschusse versetzt. Was dabei niederfällt, ist Melam, beinahe frei von Melem.

Melam ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Säuren einigermafsen lösliches Pulver. Melam ist eine schwache Base. In dem rohen Melam kommt Melam als rhodanwasserstoffsaure Verbindung vor. Den basischen Charakter verrät auch die Erwärmung, welche beim Mischen mit konz. Schwefelsäure eintritt.

Melam ist dadurch charakterisiert, dafs es mit Säuren oder Alkalien ausschliefslich in Ammelin und Ammoniak übergeführt wird. Seine Konstitutionsformel mufs somit folgende sein: $(NH_2)_2C_3N_3NHC_3N_3(NH_2)_2$.

Melem. Diese Verbindung, welche Vf. schon vorher durch Erhitzen von Trithiocyanursäure bis 360° erhalten hat (Journ. pr. Chem. **33.** 118), ist auch, wie oben erwähnt, ein Bestandteil von LIEBIG's Melam. Es kann daraus in beinahe reiner Form erhalten werden durch Ausziehen des Melams mittels warmer verdünnter Kalilösung (1 Tl. Melam, 4 Tle. Kalihydrat, 80 Tle. Wasser etwa 24 Stunden lang auf dem Wasserbade). Durch diese Behandlung geht Melam in Ammelin über, während Melem nur wenig angegriffen wird.

In ihren äufseren Eigenschaften sind Melem und Melam sich vollkommen ähnlich. Auch Melem ist als eine schwache Basis anzusehen. Melem unterscheidet sich aber von Melam in der Beziehung, dafs es mit konzentrierten Säuren oder Alkalien ausschliefslich in Ammelid und Ammoniak übergeführt wird. Die Überführung von Melem in Ammelid gelingt am besten entweder durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge (1 Tl. Kalihydrat, 2 Tle. Wasser), bis bei Zusatz von Wasser keine Fällung eintritt, oder auch durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, bis eine Probe in Wasser sich klar löst. Seine Spaltungsprodukte, Ammelid und Ammoniak, führen zu folgender Konstitutionsformel für Melem, $NH_2C_3N_3(NH)_2C_3N_3NH_2$.

Melon. Melon ist bekanntlich der gelbe Körper, welcher bei gelindem Glühen verschiedener Rhodan- (resp. Cyanur-)verbindungen zurückbleibt, wie Melamin, Ammelin, Ammelid, Melam.

BERZELIUS beobachtete diese Verbindung zuerst bei der Destillation von Rhodanquecksilber. LIEBIG untersuchte dieselbe näher. Er stellte Melon dar, teils aus Pseudoschwefelcyan, teils aus Melam. LIEBIG fafste diese Verbindung als freies Radikal auf und gab derselben die Formel C_6N_9.

Die Untersuchung von LIEBIG erfuhr eine sehr heftige Opposition von VÖLCKEL, sowie von LAURENT und GERHARDT. VÖLCKEL erhielt beim Erhitzen von Rhodanammonium einen Körper, welchen er Glaucen nannte und die Formel $C_4H_2N_6$ zuerteilte. Dieser mufs mit Melon identisch sein. LAURENT und GERHARDT haben diesen Körper einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Sie haben denselben in den verschiedensten Weisen dargestellt und die jetzige Formel des Melons, $C_6H_3N_9$, aufgestellt. Das Verhalten des Melons zur Kalilauge zeigt auch, dafs diese Formel die richtige sein mufs, und dafs dem Melon die Konstitutionsformel $C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ zugeteilt werden mufs.

LIEBIG's Analysen und HENNEBERG's Untersuchungen zufolge entsteht nämlich bei Einwirkung von Alkalien in erster Linie Cyamelursäure und Ammoniak, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$(CN)_6(NH)_3 + 4H_2O = (CN)_6\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{(OH)_4} + 2NH_3.$$

Bei kräftiger Einwirkung geht die Cyamelursäure in Cyanursäure und Ammoniak über. —

Es wurde seiner Zeit behauptet, dafs Melonwasserstoff durch Behandeln von Melon mit Kalilauge entsteht, eine Angabe, welche in vielen Handbüchern, z. B. denen von

BEILSTEIN, zu finden ist. GMELIN war der erste, welcher angiebt, daſs bei weniger intensiver Behandlung von Melon mit Kalilauge groſse Mengen Melonwasserstoff in die Kalilauge übergehen. LIEBIG nahm auch anfangs an, daſs Melon als freies Radikal mit Kalilauge in Melonwasserstoff und Melonsäure (Cyamelursäure) überging, was mit seiner Theorie übereinstimmend war. Obwohl LIEBIG sich in seinen vielen nachfolgenden Untersuchungen des Melonwasserstoffes alle erdenkliche Mühe gab, neue Methoden ausfindig zu machen, um diesen Körper zu erhalten, so stellte es sich doch heraus, daſs Melon allein nicht in diese Verbindung übergeführt werden kann; es muſste noch eine Rhodanverbindung hinzugefügt werden.

Cyamelursäure. Nach HENNEBERG's Untersuchungen entsteht diese Säure durch Behandeln von Melon mit Kali. Sie entsteht nach HENNEBERG auch aus Melonkalium durch längere Behandlung mit Kali. Von Kali wird sie schlieſslich in Cyanursäure übergeführt. Die Entstehung von Cyamelursäure aus Melon und ihre Überführung in Cyanursäure und Ammoniak macht es klar, daſs Cyamelursäure folgende Konstitutionsformel hat: $(HO)_2(CN)_3NH(CN)_3(OH)_2$, oder richtiger ein Anhydrid davon, $(CN)_6O(NH)(OH)_2$.

Cyamelon (Melonwasserstoff nach LIEBIG). Über diese Verbindung wurde seiner Zeit eine sehr intensive Polemik geführt. Sie wurde zuerst von GMELIN durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalze mit Schwefel gewonnen und von ihm als eine Verbindung des Radikals Melon mit Wasserstoff aufgefaſst. LIEBIG erhielt darauf diese Verbindung durch Erhitzen von Melon mit Rhodankalium oder durch Erhitzen von Rhodankalium mit Antimon- oder Wismutchlorür. Dem Melonkalium wurde die Formel $C_6N_8K_2$ zugeteilt.

LAURENT und GERHARDT führten Melonkalium als Melon auf, in welchem Wasserstoff durch Kalium ersetzt wurde. Der letzten Untersuchung LIEBIG's (LIEB. Ann. **95.** 257) zufolge kommt dem Melonwasserstoff eine ganz andere Formel zu, nämlich $C_9N_{13}H_3$. Da nun Melonwasserstoff weder direkt aus Melon entsteht, noch wasserstoffreicher als dieses ist, sondern umgekehrt, so schlägt Vf. den Namen *Cyamelon* für diese Verbindung vor, um damit anzudeuten, daſs er noch mehr Cyan enthält, als Melon selbst.

Sowohl nach LIEBIG als nach HENNEBERG giebt Cyamelon beim Behandeln mit Kali als einzige Zersetzungsprodukte Cyamelursäure und Ammelid. Cyamelon enthält somit das Radikal Cyanur dreimal, und seiner Konstitution entspricht somit die Formel: $(C_3N_3)_3{}^{(NH)_3}_{N}$. Cyamelon ist somit sowohl ein Imid wie ein Nitril. (Journ. pr. Chem. **33.** 285—89. Lund.)

Peter Klason, *Über Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure.* — Trithiocyanursäure, $(CN)_3(SH)_3$, entsteht durch Einwirkung einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (4 Mol.) auf gepulvertes Cyanurchlorid:

$$(CN)_3Cl_3 + 4KSH = (CN)_3{}^{SK}_{(SH)_2} + 3KCl + H_2S;$$

Salze: tertiäres Kaliumsalz, $K_3S_3(CN)_3 + 3H_2O$; primäres Kaliumsalz, $3[KH_2S_3(CH)_3 + 2H_2O] + (HS)_3(CN)_3$; sekundäres Bariumsalz, $BaHS_3(CN)_3 + 3H_2O$; sekundäres Strontiumsalz, $SrHS_3(CN)_3 + 5(H_2O)$; sekundäres Calciumsalz, $CaHS_3(CN)_3 + 5H_2O$; Äthylthiocyanurat; Amyltrithiocyanurat; Phenyltrithiocyanurat; p-Tolyltrithiocyanurat. Cyanurdisulfid, $(CN)_3S_6(CN)_3$; Cyanurtrithioglykonsäure, $(CN)_3(SCH_2COOH)_3$; Dithiocyanursäure, $(CN)_3OH(SH)_2$; Oxycyanurdisulfid, $HO(CN)_3S_4(CN)_3OH$.
Theoretische Betrachtungen über die Struktur der Cyanursäure. (Journ. pr. Chem. **33.** 116—32. Lund.)

Albert Colson und **Henri Gautier,** *Über einige Xylolderivate.* Wenn man 3,2 ccm o-Xylol mit 40 g Phosphorsuperchlorid in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt, so gelingt es, obgleich schwierig, 5 Atmosphären Wasserstoff durch 5 Atmosphären Chlor zu ersetzen. Das *Pentachlororthoxylol*, $C_6H_4.CCl_3.CHCl_2$, ist ein fester, bei 53,6° schmelzender, in Äther, Alkohol, Petroleumäther und Chloroform löslicher Körper, welcher in Berührung mit verdünnter Kalilauge sein ganzes Chlor abgiebt und sich in eine Verbindung von gemischter Funktion, eine Aldehydsäure, umwandelt, welche weiter unten beschrieben ist.

Bei den Versuchen mit p-Xylol wurde die Menge des Phosphorsuperchlorids vermehrt (6,5 Mol. Chlor auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff). Nach sechsstündigem Erhitzen auf 180 bis 200° öffnete man die Röhren, wobei Salzsäure entwich, und erhitzte sie nach abermaligem Zuschmelzen vier Stunden auf 200°. Die hierdurch entstehende Flüssigkeit war farblos. Das Phosphortrichlorid wurde abdestilliert und hinterlieſs ein Gemenge von Penta- und Hexachlorxylol. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung schied durchsichtige, gefleckte Krystalle vom Schmelzpunkte 111° ab; ihre Zusammensetzung ist die des Hexachlorxylols, $C_6H_4(CCl_3)_2$.

m-Xylol liefert, in derselben Weise behandelt, ein Hexachlorxylol, welches bei 286° schmilzt und mit siedendem Wasser und Alkalien verschiedene saure und gechlorte Verbindungen giebt.

Jedes der früher beschriebenen Tetrachloride, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, läfst sich verseifen, wenn man folgendermafsen verfährt. Das Chlorid wird in sein 150—200faches Gewicht Wasser gebracht und damit am Rückflufskühler 6—8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Ist das Chlorid vollständig verschwunden, so läfst man abkühlen, neutralisiert durch titrierte Natronlauge die gebildete Salzsäure und verdampft zur Trockne entweder im Vakuum oder im Wasserbade. Diese allgemeine Methode giebt eine sehr gute Ausbeute. Es wurden damit Dialdehyde und die Aldehydsäure des o-Xylols, $C_6H_4.COH.CO_2H$, erhalten.

Das Tetrachlorparaxylol, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, gab Terephtalaldehyd vom Schmelzpunkte 113°. —

Durch Verseifung des Tetrachlororthoxylols mittels Wasser erhielt man bald einen festen, bald einen öligen Körper, je nach der Art der Behandlung. Der letztere, welcher bereits von Leser erwähnt und von Hjelt (Ber. Chem. Ges. **18**. 2879) genauer untersucht ist, entsteht, wenn man das Rohprodukt von der Verseifung des Tetrachlorids durch Wasser abdampft, selbst bei vermindertem Drucke. Neutralisiert man dagegen die durch die Verseifung gebildete Salzsäure zuvor, so erhält man einen festen Körper, welchen man von den alkalischen Chloriden, mit denen er imprägniert ist, durch Äther trennt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser besitzt dieser feste Körper eine hellgelbe Farbe und schmilzt bei 52°. In seiner Zusammensetzung kommt er dem Phtalaldehyd nahe.

Das Öl und die Flüssigkeit in wässeriger Lösung geben mit Ammoniak eine grüne Färbung und dann einen braunen Niederschlag. Diese Reaktionen haben die Vff. bereits vor einigen Monaten (11. Dez. 1885) der Société chimique in Paris angezeigt, und neuerlich ist dieselbe von Hjelt (Ber. Chem. Ges. **19**. 411. 22. Febr. 1886) bestätigt worden. Sie ist aufserordentlich empfindlich und scheint den Dialdehyden eigen zu sein, denn die o-Phenylenglyoxylsäure, $C_6H_4.COH.CO_2H$, giebt keine Trübung mit Ammoniak.

Das *Tetrachlormetaxylol* ist eine ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,536, siedet bei 273° unter gewöhnlichem Drucke und ist ebenfalls durch Wasser unter den angegebenen Bedingungen verseifbar. Sie giebt ein in Wasser lösliches Öl, welches mit Ammoniak eine analoge Reaktion giebt, wie der Terephtalaldehyd.

o-Phenylenglyoxylsäure, $C_6H_4.COH.CO_2H$. Man erhitzt das Pentachlorid, $C_6H_4.CHCl_2.CCl_3$, 12 Stunden lang mit Wasser am Rückflufskühler und neutralisiert von Zeit zu Zeit die gebildete Säure. Wenn das Chlorid vollständig geschwunden ist, verdampft man im Wasserbade zur Trockne. Durch Äther extrahiert man dann aus dem angesäuerten Rückstande einen festen Körper, welcher aus Wasser mit zitronengelber Farbe krystallisiert; er schmilzt bei 97,2°, sein spez. Gewicht ist 1,404. Seine Zusammensetzung entspricht der obigen Formel. 1 Mol. dieses Körpers (1,50 g) verlangt zu seiner Sättigung 1 Mol. titrierter Natronlauge (0,31 g). Das Natriumsalz, mit Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung behandelt, giebt Phtalsäure. Diese Reaktionen lassen keinen Zweifel über die Natur des Pentachlorids, sowie über die der daraus abgeleiteten Säure. Letztere ist offenbar von gemischter Funktion und entspricht in der aromatischen Reihe der Glyoxylsäure. Deshalb haben ihr die Vff. den obigen Namen gegeben. (C. r. **102**. 689—92. [22.*] März.)

H. Lloyd Snape, *Einwirkung von Phenylcyanat auf mehratomige und gewisse einatomige Alkohole und Phenole.* Resorcinphenylcarbamat, $C_6H_4(O.CO.NH.C_6H_5)_2$; Katechinphenylcarbamat, $C_6H_4(O.CO.NH.C_6H_5)_2$; Hydrochinonphenylcarbamat, $C_6H_4(O.CONH.C_6H_5)_2$; Glykolphenylcarbamat, $C_2H_4(O.CO.NH.C_6H_5)_2$; Pyrogallolphenylcarbamat, $C_6H_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$; Methylsalicylatphenylcarbamat, $CH_3.OOC.C_6H_4(O.CO.NH.C_6H_5)$; α-Naphtylphenylcarbamat, $C_{10}H_7{}^{\alpha}(O.CO.NH.C_6H_5)$; β-Naphtylphenylcarbamat, $C_{10}H_7{}^{\beta}(O.CO.NH.C_6H_5)$; Eugenolphenylcarbamat, $C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).O.CO.NH.C_6H_5$; Phenylphenylthiocarbamat, $C_6H_5(S.CO.NH.C_6H_5)$. (Journ. Chem. Soc. **47**. 762—79.)

E. Louïse, *Über das Phenylmesitylencarbinol und seine wichtigsten Äther.* Wenn man Benzoylmesitylen der Einwirkung von naszierendem Wasserstoffe aussetzt, so erhält man, je nachdem die angewendeten Reduktionsmittel mehr oder weniger energisch sind, 1. den Kohlenwasserstoff, Benzylmesitylen, $C_{16}H_{18}$, und dessen Erzeuger: Mesitylen und Toluol; 2. den sekundären Alkohol: *Phenylmesitylencarbinol.*

Darstellung des Phenylmesitylencarbinols. 30 g Aceton werden in 1 l gewöhnlichem Alkohol gelöst, welcher mit soviel Wasser verdünnt ist, dafs eine dauernde Trübung entsteht. Durch einen geringen Zusatz von Alkohol hebt man diese leicht wieder auf und erhält eine klare Flüssigkeit. Man setzt dann dem kalten Gemenge Natriumamalgam in kleinen Mengen hinzu und läfst die Wirkung mehrere Tage lang andauern. Verfährt man in dieser Weise, so ist keine Temperaturerhöhung wahrzunehmen, und man vermeidet die

Bildung gefärbter Produkte. Im Anfange des Versuches ist die Fixation des Wasserstoffes vollständig, und keine Gasentwicklung kann wahrgenommen werden; bald aber steigen Blasen an die Oberfläche der Flüssigkeit, und der Wasserstoff scheint nicht mehr zurückgehalten zu werden. Die Reaktion wird durch Erhitzen im Wasserbade, nachdem man nochmals Natriumamalgam zugesetzt hat, beendigt. Man trennt hierauf das Quecksilber mittels eines Scheidetrichters und neutralisiert die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, wobei man eine zu grofse Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden hat. Nach dem Auskrystallisieren des Natriumsulfates dekantiert man den flüssigen Teil und vertreibt den Alkohol durch Destillation im Wasserbade. Der Rückstand, welcher den gesuchten Alkohol enthält, wird mit Wasser gemischt und mit Äther geschüttelt; die ätherische Lösung trocknet man über Kaliumcarbonat und destilliert. Durch vollständige Verdampfung des Äthers steigt das Thermometer rasch auf 330° und bleibt hier bis ans Ende der Destillation stehen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Man erhält als Destillat eine farblose, in der Wärme leicht bewegliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer sehr zähen Masse wird, aus welcher sich sehr langsam Krystalle abscheiden. Dieselben sind verlängerte Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, Aceton etc. Aus keiner dieser Lösungen scheidet sie sich wieder krystallinisch ab. Die Analyse ergab $C_{16}H_{18}O$; Schmelzpunkt der Krystalle 34°. Verfährt man in der angegebenen Weise, so erhält man nur dieses eine Zersetzungsprodukt in theoretischer Menge. Die Alkoholfunktion desselben wurde durch Darstellung verschiedener Äther festgestellt. Durch vorsichtige Oxydation giebt er wieder Aceton, wodurch seine Natur als sekundärer Alkohol dargethan ist.

Eigentlicher Äther des Phenylmesitylencarbinols. Dieser entsteht durch Hydratation von zwei Molekülen des sekundären Alkohols unter Elimination von Wasser und besitzt folglich die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_2-CH-C_6H_5 \\ >O \\ (CH_3)_2C_6H_2-CH-C_6H_5. \end{matrix}$$

Man erhält ihn, indem man den sekundären Alkohol mit einem Gemenge aus gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure und Wasser erhitzt. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis die zähe Flüssigkeit sich in ein farbloses Harz verwandelt, welches nach der Abkühlung brüchig ist. Die Reaktion ist dann vollendet, und der Äther wird sofort in reinem Zustande erhalten. Er ist wenig löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther und Aceton, noch leichter in Petroleumäther oder Chloroform. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet er sich in farblosen glänzenden Krystallen ab, deren Schmelzpunkt 137° ist.

Gemischter Äthyläther. Die Leichtigkeit, mit welcher das Phenylmesitylencarbinol entwässert werden kann, macht es möglich, dasselbe direkt mit anderen Alkoholen unter Abscheidung von Wasser zu verbinden, wodurch gemischte Äther entstehen. Die Äthylverbindung wird folgendermafsen dargestellt.

10 g Phenylmesitylencarbinol werden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und mit 15 ccm Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt. Jedesmal färbt sich hierbei die Flüssigkeit unter Erhitzung lebhaft rot. Allein sie verliert diese Farbe rasch und wird wieder durchsichtig. Nach Zusatz der ganzen Menge Schwefelsäure erhitzt man mehrere Minuten lang und behandelt mit Wasser; die Mischung trübt sich und erfüllt sich mit öligen Tropfen, welche man durch gewöhnlichen Äther sammelt. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat und Wasser gewaschen und dann abgedampft. Der Rückstand bildet eine sirupartige Masse, welche rasch zu Krystallen erstarrt. Letztere werden in gewöhnlichem Alkohol gelöst, woraus der gemischte Äther in Form farbloser, durchsichtiger Prismen vom Schmelzpunkte 32° krystallisiert.

Essigäther. Dieser entsteht durch direkte Verbindung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_3 + 2C_6H_5CHOHC_6H_2(CH_3)_3 = H_2O + 2C_{18}H_{20}O_2.$$

Die Verbindung erfolgt, indem man den Alkohol in überschüssigem Essigsäureanhydrid löst und das Gemenge 7—8 Stunden lang in einem geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser behandelt, um das Anhydrid zu zersetzen, und dann die Essigsäure in der Wärme durch Natriumcarbonat neutralisiert. Der Äther steigt als ein dickes farbloses Öl an die Oberfläche und wird beim Abkühlen fest. Durch eine einzige Krystallisation aus absolutem Alkohol erhält man ihn in voluminösen durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkte 52°.

Benzoyläther. Die Darstellung desselben geschieht durch Einwirkung von Benzoe-

säure auf Alkohol ohne Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels. Die Reaktion ist folgende:

$$C_6H_5COOH + C_6H_5CHOHC_6H_2(CH_3)_3 = C_{22}H_{22}O_2 + H_2O.$$

Die Darstellung geschieht in einer offenen Schale, damit die Wasserdämpfe in dem Maſse, wie sie sich entwickeln, entweichen. Wenn die flüssige Masse nicht mehr von Gasblasen durchsetzt wird und sich in ruhigem Flusse befindet, so hört man mit Erhitzen auf. Man braucht nun den gebildeten Äther nur von der überschüssigen Benzoesäure zu befreien, indem man die gepulverte Masse mit verdünnter Kalilauge kocht. Der Äther wird unter diesen Bedingungen nicht zersetzt und sammelt sich als ein festes, schwach gelblich gefärbtes Harz. Dieses wird in Alkohol gelöst und scheidet sich daraus in Krystallen ab, welche man durch eine zweite Krystallisation vollkommen farblos erhält. Dieser Äther wird nicht durch wässerige Kalilauge bei 100° verseift, aber er zersetzt sich vollständig, wenn man ihn am Rückfluſskühler mit alkoholischem Kali erhitzt. Sein Schmelzpunkt ist 94°. (Bull. Paris **45.** 231—35. 5. März.)

Richard Anschütz und **Quirin Wirtz**, *Über die Zersetzung aromatischer Fumarsäureäther.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 899—900.)

Georg Ludwig Löwenberg, *Über aromatische Kohlensäureäther.* Zur Darstellung des *kohlensauren Dinitrophenols*, $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2CO$, ging Vf. von Diphenylcarbonat aus, welches bei 78° schmilzt und hierbei einen an Zitronenöl erinnernden Geruch verbreitet. Nach der von Th. Kempf (**70.** 389) empfohlenen Methode läſst sich dieses Carbonat schwer in das Dinitroderivat verwandeln; wird aber die getrocknete und gepulverte Substanz in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure vorsichtig eingetragen und die Mischung nach dem jedesmaligen Zufügen bis zur vollkommenen Löeung der Substanz geschüttelt, so geht die Umwandlung in das Dinitroprodukt sehr leicht von statten. Das Dinitrophenylcarbonat bildet weiſse Krystallnadeln, welche bei 127° schmelzen. Ein Versuch zur Darstellung des Mononitrophenolcarbonates führte zu keinem Resultate.

Wird Diphenylcarbonat mit absolutem Alkohol in einer Glasröhre eingeschlossen und ca. drei Stunden lang auf 120° erhitzt, so entsteht der Äthyläther des Dinitrophenols: Der *Kohlensäureester des Dibromphenols*, $(C_6H_3Br_2O)_2CO$, entsteht aus Diphenylcarbonat und Brom als seideweiche weiſse Krystalle vom Schmelzpunkte 165—166°. *Nitroamidophenylcarbonat*, $(C_6H_3NO_2.NH_2O)_2CO$, bildet sich bei der Reduktion des Dinitrophenylcarbonates mit Zinn und Salzsäure; das Chlorhydrat, $(C_6H_3NO_2NH_2OHCCl)_2CO$, hat Vf. analysiert; mit Platinchlorid giebt die Base, welche sich in glänzenden, momentan aber wieder färbenden Krystallen aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniak abscheiden läſst und bei 170° unter Zersetzung sublimiert, ein sehr schön krystallisierendes gelbes Salz. Auf Zusatz einer angesäuerten Lösung von Kaliumdichromat zu dem Nitroamidophenylcarbonat entstehen die hellbräunlichen Blättchen des *Kohlensäureesters des Mononitrooxychinons*, $\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2O_2O\\C_6H_2NO_2O_2O\end{matrix}\right\}CO$, vom Schmelzpunkte 260°. Um die Konstitution dieses eigentümlichen Körpers zu ergründen, wurde versucht, durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure das Nitroamidophenylcarbonat zu spalten; hierbei wurde α-o-Amidonitrophenol, $C_6H_3NO_2{}^4NH_2{}^2.OH^1$, erhalten, woraus sich für die Nitroamidoverbindung die Konstitution $(C_6H_3NO_2{}^4NH_2{}^2O^1)_2CO$ ergab, und für den chinonartigen Körper: $(C_6H_2NO_2{}^4O_2{}^{2/6}O^1)_2CO$. Wird α-Naphtolnatrium, bereitet aus festem, gepulvertem und in der geringsten Quantität Wasser gelösten Ätznatron und α-Naphtol, mit Chlorkohlenoxyd sechs Stunden lang auf 140—150° im geschlossenen Rohre erhitzt, so entsteht das bei 142° schmelzende *α-Naphtolcarbonat*, $(C_{10}H_7O)_2CO$. Die in analoger Weise hergestellte *β-Naphtolverbindung* schmilzt bei 105°.

Der *Kohlensäureester des Eugenols*, $\left(C_6H_3\begin{matrix}/C_3H_5\\-OCH_3\\\backslash O\end{matrix}\right)_2CO$, wurde in ähnlicher Weise wie die Naphtolester gewonnen; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 93°. Aus dem Natriumsalze des *Salicylaldehyds* und Phosgens entsteht die Verbindung $(C_6H_4.CHO.O)_2CO$, Schmelzpunkt 94—95°, und aus Thiophenol und Phosgen der *Kohlensäureester des Thiophenols*, $(C_6H_5S)_2CO$, Schmelzpunkt 72°. (Inaug.-Dissertat. 10. Febr. 1886. I. Chem. Univers.-Labor. Berlin.)

C. Willgerodt, *Über einige aromatische Jodidchloride.* Phenyljodidchlorid, $C_6H_5(JCl_2)$; p-Bromphenyljodidchlorid, $C_6H_4Br^4(JCl_2)^1$; symmetrisches a-Tribromphenyljodidchlorid, $C_6H_2Br^5Br^4Br^2(JCl_2)^1$; p-Nitrophenyljodidchlorid, $C_6H_4(NO_2)^4(JCl_2)^1$. (Journ. prakt. Chem. **33.** 154—60.)

C. Loring Jackson und **Georg T. Hartshorn**, *Über die Einwirkung von Chromsuperfluorid auf Benzoesäure.* Die Vff. beschreiben folgende Verbindungen: *Difluorben-*

zoesäure, $C_6H_3F_2.COOH$. Die Säure ist sublimierbar und schmilzt bei 232°; ihr Bariumsalz krystallisiert in weifsen Schuppen und ohne Krystallwasser, das Calciumsalz mit 3 Mol. Wasser. Erhitzt man letzteres mit einem Überschusse von Kalk, so entwickeln sich brennbare Dämpfe, wahrscheinlich Difluorbenzol. (Amer. Chem. J. **7**. 343—48.)

Hugo Schiff, *Über Oxalamidobenzoesäuren.* (LIEB. Ann. **232**. 129—45.)

G. Pellizzari, *Über die Benzamsäuren einiger einbasischer und zweibasischer Säuren.* (LIEB. Ann. **232**. 145—56.)

Hugo Schiff, *Über Tetramido- und Metamidobenzoesäuren.* (LIEB. Ann. **232**. 156—168.)

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Synthese der Mellithsäure und Benzocarbonsäure durch Elektrolyse von Wasser mittels Kohleelektroden.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7**. 349—64; C.-Bl. 1885. 22.)

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Mellogens.* Bei der Synthese der Mellithsäure (**85**. 23) haben die Vff. die Bildung eines schwarzen, in Wasser löslichen Körpers beobachtet, welcher bei der Oxydation Mellithsäure gab, und denselben deshalb Mellogen genannt. Sie haben dieses Mellogen jetzt in gröfserer Menge und in sehr reinem Zustande gewonnen und beschreiben seine Darstellung und Eigenschaften ausführlich. Die einfachste Formel, die sich aus den Analysen ergiebt, ist für das bei 140° getrocknete Produkt $C_{11}H_2O_4$. Diese unterscheidet sich von der der Graphitsäure (BRODIE), $C_{11}H_4O_5$, um ein Minus von H_2O. Beide Körper verbinden sich mit Baryt, zeigen aber gewisse Differenzen. Das Mellogen, $C_{11}H_2O_4$, ist schwarz, amorph, von muschlichem Bruche; durch Oxydation verwandelt es sich in lösliche Substanzen und bläht sich beim Erhitzen nicht auf. Die bei 100° getrocknete Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$, krystallisiert in Blättern, verwandelt sich durch Oxydation nicht weiter und bläht sich beim Erhitzen auf, indem sie sich in Pyrographitsäure (BERTHELOT) verwandelt.

Die Bildung der Mellithsäure läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Mellogen}}{2C_{11}H_2O_4} + 4H_2O + 8O = \underset{\text{Mellithsäure}}{C_{12}H_6O_{12}} + \underset{\text{Pyromellithsäure}}{C_{10}H_6O_8}$$

$$\underset{\text{Mellogen}}{2C_{11}H_2O_4} + 9H_2O + 3O = \underset{\text{Hydromellithsäure}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Hydropyromellithsäure}}{C_{10}H_{10}O_8}$$

Diese Säuren sind dieselben, welche man bei der Elektrolyse des Wassers und alkalischer Lösungen erhält. Ist die Oxydation nicht vollständig, so bilden sich intermediäre Produkte zwischen dem Mellogen, $C_{11}H_2O_4$, und der Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Diese treten stets, doch nur in kleinen Mengen auf, sowohl bei der Elektrolyse des Wassers und alkalischer Lösungen mit Kohleelektroden, als auch bei der Oxydation des feuchten Mellogens mit atmosphärischem Sauerstoff, oder bei der unvollkommenen Oxydation mittels Natriumhypochlorit. Man kann sie in reichlicher Menge erhalten, wenn man das Mellogen mit Salpetersäure (1,3—1,4) oxydiert. Unter diesen Produkten finden sich: 1. Ein amorpher Körper A, löslich in Wasser, Alkohol und Äther; schmelzbar mit saurer Reaktion, $C_{11}H_8O_9$.

2. Eine amorphe Verbindung α, löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schmelzbar mit saurer Reaktion, $C_{11}Ag_3H_3O_7$.

3. Eine schwarze Verbindung, welche dem Mellogen ähnlich ist, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Sie wird aus ihrer Verbindung durch Mineralsäuren gefällt.

Alle diese Körper wandeln sich durch Oxydation mit Natriumhypochlorit in Mellithsäure und andere Säuren der Benzocarbonreihe um, ganz wie das Mellogen selbst. (Ann. Chim. Phys. [6.] **7**. 364—74.)

Alfred Senier, *Beiträge zur Geschichte der Formyl- und Thioformylderivate vom Anilin und dessen Homologen.* Thioformortho- und paratoluidid, $C_6H_4.NH.CHS$; Methenyldiparatolylamidin und dessen Platindoppelchlorid, $[HC\langle^{NC_7H_7\,(p)}_{NHC_7H_7\,(p)}] . H_2PtCl_6$; Formocumidid, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.CHO$; Thioformocumidid, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.CHS$. Einwirkung der Wärme auf Thioformanilid und dessen Homologe in geschlossenen Röhren. (Journ. Chem. Soc. **47**. 762—70.)

Thomas Carnelley und **James Schleselmann**, *Amidodiphenylsulfonsäure und Azofarbstoffe aus Diphenyl. p-Amidodiphenylsulfonsäure*, $C_{12}H_8(NH_2).SO_3H$; nur eine Säure von dieser Zusammensetzung scheint bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf p-Amidodiphenyl (Schmelzpunkt 49°) bei 130° zu entstehen. Sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser. Ihr Natriumsalz, $C_{12}H_8(NH_2).SO_3Na + 2H_2O$, und ihr Bariumsalz, $[C_{12}H_8(NH_2).SO_3]_2Ba + 4H_2O$, wurde dargestellt.

Folgende Azoverbindungen dieser Säure beschreiben die Vff.: Natriumphenolparadiazodiphenylsulfonat, $HO.C_6H_4.N_2.C_{12}H_8.SO_3Na$; färbt Wolle und Seide schön gelb. Natriumresorcinparadiazodiphenylsulfonat, $(HO)_2.C_6H_3.N_2.C_{12}H_8.SO_3Na$; färbt Seide, Wolle und rohe Jute schön orange. Natriumchinoldiazodiphenylsulfonat, $(HO)_2.C_6H_3.N_2.C_{12}H_8.SO_3Na$, färbt Seide und rohe Jute schön dunkelbernsteingelb. Natrium-α-Naphtolparadiazodiphenylsulfonat, $HO.C_{10}H_6.N_2.C_{12}H_8.SO_3Na$, färbt Seide, Wolle und rohe Jute dunkelrotbraun. Natrium-β-Naphtolparadiazodiphenylsulfonat, $HO.C_{10}H_6.N_2.C_{12}H_8.SO_3Na$, färbt Seide, Wolle und rohe Jute glänzend rot. (Chem. N. **53.** 178. 9. [1.] April, London, Chem. Soc.)

E. H. Rennie, *Parabenzylphenol und ein neues Benzylphenol. Dinitroparabenzylphenol* (**82.** 70. 298) ist weiter untersucht worden. Wird es mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, so geht es in das Trinitroderivat über; kocht man es aber mit schwach verdünnter Säure, so tritt Geruch nach Benzaldehyd auf und es entsteht Trinitrophenol.

Der ölige Rückstand, welcher nach der Reinigung des Parabenzylphenols bleibt, giebt eine Sulfosäure, welche isomer mit der aus Parabenzylphenol ist; ihr Kalisalz krystallisiert mit $2^1/_2 H_2O$. Dieses Salz wird durch Salpetersäure in ein Nitrosulfonat und durch Brom in ein Bromsulfonat umgewandelt. Das Nitrosulfonat geht durch Salpetersäure in ein isomeres Dinitroparabenzylphenol und durch Brom in ein Bromnitrobenzylphenon über. (Chem. N. **53.** 178. 9. [1.] April. London, Chem. Soc.)

Hikorokuro Yoshida, *Chemische Untersuchung über das Campheröl.* (Journ. Chem. Soc. **47.** 779—800.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Ch. Ordonneau, *Untersuchungen über die flüchtigen Bestandteile der Weine und über die Gärung des Zuckers durch Hefe.* Die Fabrikation des Kartoffelbranntweines gewinnt, für Frankreich wenigstens, eine immer gröfsere Wichtigkeit, seitdem durch die Verheerungen der Reblaus der echte Weinbranntwein immer seltener wird. Die Vervollkommnung der Destillationsapparate hat wesentlich zur Ausdehnung dieser Industrie beigetragen, insofern es dadurch möglich wird, fast reinen Alkohol zu gewinnen, den die Fabrikanten *neutralen Alkohol* nennen. Dieser besitzt indessen für den Kenner immer noch einen speziellen Geruch, welchen man *odeur de trois-six* nennt, und der dem aus Wein bereiteten Alkohol fehlt. Der Vf. hat hierüber eine gröfsere Untersuchung ausgeführt und giebt in der vorliegenden Arbeit einen kurzen Auszug derselben.

Der schlechte Geschmack der industriellen Alkohole rührt von Körpern her, welche sich ausschliefslich im Vorlauf und Nachlauf finden. Der Vorlauf ist ein Alkohol von 92—96°, welcher namentlich Aldehyd und Essigäther enthält. Die Menge desselben ist beim Rübenbranntwein beträchtlich gröfser, als bei den übrigen und bewirkt deshalb bei der Rektifikation einen bedeutenderen Verlust. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Aldehyd, welcher namentlich den schlechten Geruch des Vorlaufes verursacht, durch den oxydierenden Einflufs von Natronverbindungen entsteht, die sich während der Gärung durch Einwirkung der Fermente auf die Nitrate des Rübensaftes bilden.

Der schlechte Geschmack des Nachlaufes kommt namentlich von einem Öle, welches als rohes Fuselöl in den Handel gebracht wird. Indem der Vf. die Fuselöle des Rüben-, Mais- und Kartoffelbranntweines untersuchte, konnte er konstatieren, dafs alle drei Sorten dieselben Elemente, aber in verschiedenen Mengen enthalten. Im Maisöle findet sich normaler Propylalkohol, Isobutylalkohol ohne eine Spur von normalem Alkohol, Amylalkohol in zwei Formen, der aktiven und der inaktiven, Äther von Fettsäuren, flüchtige Alkalien, Amine, Pyridine, ferner ein Körper, der bei 180—200° siedet und wahrscheinlich ein Collidin ist, und endlich Spuren höherer Alkohole (etwa 2 g im Liter).

Im Fuselöle der Runkelrüben existieren dieselben Körper und aufserdem 1—2 g einer eigentümlichen Substanz, welche wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehört. Die Äther der Fettsäuren sind in gröfserer Menge vorhanden, und unter diesen herrscht der Pelargonäther vor; ebenso finden sich auch die Alkaloide in gröfserer Menge und besitzen einen aufserordentlich unangenehmen Geruch.

Im Kartoffelfuselöle fand der Vf. wiederum dieselben Körper, woraus er schliefst, dafs

mehr als 99,5 p. c. dieser Öle durch Einwirkung des Fermentes auf den Zucker oder durch eigentümliches Sekret der Hefe gebildet werden.

Der Vorlauf, in geringer Menge mit dem neutralen Alkohol vermischt, erteilt ihm den trois-six-Geruch nicht, sondern nur einen milden, nicht unangenehmen Geruch. Setzt man dagegen nur Spuren der Fuselöle hinzu, so ist der neutrale Alkohol vollständig verdorben.

Weinbranntwein. Zum Vergleiche hat der Vf. 3 hl echten Kognak von unzweifelhafter Reinheit und einem Alter von 25 Jahren untersucht, welcher im Alkoholometer 50° zeigte. Um daraus die riechenden Stoffe abzuscheiden, destillierte er denselben in einem eigens konstruierten Rektifikator. Es wurden im ganzen einige Liter Vorlauf gewonnen, welche, nach sorgfältigem Trocknen mit Kaliumcarbonat, Aldehyd, Essigäther, Acetal und Spuren von Propion- und Buttersäureäther lieferten. Der mehrmals rektifizierte Nachlauf gab ungefähr 1,200 g eines Öles, welches den eigentümlichen Geruch des Kognakbranntweines besaſs. Die Analyse desselben ergab für 1 hl Kognak folgende Bestandteile:

Acetaldehyd	9
Essigäther	35
Acetal	—
Normaler Propylalkohol	40
Normaler Butylalkohol	218,6
Amylalkohol	83,80
Hexylalkohol	0,60.
Heptylalkohol Höhere Alkohole und Öle	1,50
Propionäther Buttersäureäther	3
Capronäther	—
Önanthäther	12,10
Önanthsäure	4
Basen, Amine etc.	—

Das bemerkenswerteste Resultat ist, daſs in diesem Öle kein Isobutylalkohol, dafür aber eine groſse Menge normaler Butylalkohol vom Siedepunkte 116—118° vorkommt. Der Amylalkohol, den man besonders für gesundheitswidrig hält, ist es in der obigen Menge nicht, denn man muſs annehmen, daſs kein geschätzterer Branntwein existiert, als der vom Vf. untersuchte.

Auſser den höheren Alkoholen, Hexyl-, Heptylalkohol etc., welche bereits von Faget im Weintresteröle nachgewiesen worden sind, fanden sich im Kognak 12,40 g Önanthäther, per Hektoliter, und auſserdem einige Dezigramme eines eigentümlichen Körpers, welcher dem Traubenbranntwein eigentümlich ist, und den Weinen, sowie dem daraus dargestellten Destillate, den echten Weingeruch verleiht. Dieser Körper ist ein bei 173° siedendes, sehr oxydables Terpen; es besitzt in gröſserer Menge einen an getrocknete Orangeschalen und an Chokolade erinnernden Geruch. Es sind wahrscheinlich die Oxydationsprodukte dieses Terpens, welche den alten Kognak charakterisieren und aus einem Alkoholderivate vom Siedepunkte 210—230° bestehen. Das Terpen findet sich besonders in den Weiſsweinen, welche ihm ihr Bouquet verdanken.

Die Weinbranntweine enthalten auſserdem noch Amine und Alkaloide, wahrscheinlich der Pyridinreihe, welche schädlich wirken.

Önanthäther. Dieser ist schon vielfach untersucht. 1 hl des untersuchten Kognaks enthielt ungefähr 12 g. Im Handel kommt der Önanthäther in zwei Formen vor: im rohen Zustande als grünes und im rektifizierten Zustande als farbloses Öl; jenes siedet bei 220—315°, zersetzt sich dabei etwas und hinterläſst einen festen kupferhaltigen Rückstand. Das farblose Öl siedet bei 215—280°. Durch Fraktionieren konnten die folgenden normalen Fettsäuren daraus gewonnen werden:

Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure und Myristinsäure, die beiden ersten und die letzte nur in Spuren; auſserdem enthielt der Äther 2 p. c. Terpen. Eine zweite Probe lieferte dieselben Säuren mit Ausnahme der normalen Pelargonsäure, auſserdem 5 p. c. Terpen. Man kann annehmen, daſs bei der ersten Probe die Pelargonsäure zugesetzt worden ist. Sie läſst sich leicht nach dem Verfahren von Krafft aus dem Rübenfuselöle oder aus dem Ricinusöle gewinnen. Hiernach existiert im Handel der Äther im reinen Zustande nicht. Es ist ein gemischtes Präparat zahlreicher normaler Fettsäureäther.

Die Önanthsäure spaltet sich nicht, wie Liebig angegeben hat, in Säureanhydrid und Wasser, denn das Anhydrid von Liebig, $C_{14}H_{28}O_2$, ist nichts anderes, als Myristinsäure,

$C_{14}H_{28}O_2$, welche man leicht aus dem bei 300° siedenden Äther extrahieren und durch Fraktionieren in reinem Zustande darstellen kann.

Der Vf. wird demnächst die Analyse eines Önanthäthers mitteilen, welchen er speziell für diese Untersuchung dargestellt hat.

Die Gegenwart von normalem Butylalkohol in den Weinen führte den Vf. zu der Annahme, daſs die Natur des Zuckers in keiner Beziehung zur Bildung jenes Alkohols steht, sondern daſs derselbe ein konstantes Produkt der Gärung durch Hefe ist, mit anderen Worten, daſs er in der Zersetzungsgleichung der Zuckergärung durch die sogen. elliptische Hefe mit auftreten muſs. Um dies zu prüfen, lieſs der Vf. 100 kg Raffineriemelasse, also Saccharose, mit getrockneter Weinhefe an freier Luft gären; die Gärung war sehr lebhaft, da der Most beständig auf einer Temperatur von 28—32° erhalten wurde. Nach vier Tagen war sie beendigt. Man erhielt 19 l Alkohol von 92 p. c., welcher nach der Rektifikation 50 g eines angenehm riechenden Öles lieferte, das vollständig verschieden von denen der Spritfabriken war. Dieses Öl enthielt normalen Butylalkohol, gemischt mit Amylalkohol; es unterscheidet sich wenig von dem rektifizierten Öle des jungen Weines. Die elliptische Hefe liefert also sekundäre Gärungsprodukte, welche von denen der Bierhefe verschieden sind.

Der Vf. hat sich seitdem überzeugt, daſs der von den Branntweinhändlern so genannte trois-six-Geruch hauptsächlich von dem Isobutylalkohol herrührt, welcher sich durch Rektifikation kaum entfernen läſst. Dieser Alkohol besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, während der normale Butylalkohol sich durch Feinheit des Geschmackes auszeichnet.

Diese Resultate gestatten nun, ein Verfahren anzugeben, nach welchem man aus allen zuckerhaltigen Substanzen gut schmeckende und gut riechende Alkohole darstellen kann. Dasselbe besteht darin, die Moste durch elliptische Hefe gären zu lassen, welche man ebenso leicht kultivieren kann, als die Bierhefe. Sie bringt bei 28—32° eine lebhafte Gärung hervor und scheint selbst nach mehreren Kulturen nicht zu degenerieren. Die Weinhefe besteht fast ganz und gar daraus, und demnach läſst sie sich leicht auf diese Weise gewinnen. (Bull. Paris 45. 332—37. 20. März.)

G. Bonnier und **L. Mangin**, *Über die Atmung der Pflanzen.* Die Vff. haben die allgemeinen Schlüsse, welche sie aus ihren Beobachtungen (**85**. 401. 581. **86**. 151. 201) zu ziehen sich berechtigt glauben, in einer kleinen Abhandlung zusammengefaſst, welcher wir folgende Angaben entnehmen.

Die Atmung besteht bei den Pflanzen ebenso wie bei den Tieren in der Aufnahme von Sauerstoff (O) und der Abgabe von Kohlensäure (CO_2). Für die Untersuchung der Pflanzenatmung sind am geeignetsten die chlorophyllfreien Pflanzen, wie z. B. die Pilze, ferner die keimenden Samen. Bei den grünen Pflanzenteilen muſs der Assimilationsprozeſs, der in einer Aufnahme von Kohlensäure und in einer Abgabe von Sauerstoff besteht, ausgeschlossen werden, am einfachsten durch Verdunkelung, da bei jenem Prozeſs das Licht ein notwendig mitwirkender Faktor ist. Ein Hauptgewicht bei der Untersuchung der Pflanzenatmung legten die Vff. auf eine möglichst umfassende Bearbeitung der Frage, ob überhaupt und unter welchen Bedingungen zwischen dem Volum des eingeatmeten Sauerstoffes und dem Volum der ausgehauchten Kohlensäure ein bestimmtes Verhältnis herrscht. In der That zeigten die Versuche, daſs die volumetrische Beziehung $\frac{CO_2}{O}$ für dieselbe Pflanze in einem gegebenen Momente eine sehr konstante Gröſse ist, welche bei sonst sich gleichbleibenden anderen Bedingungen in sehr weiten Grenzen unverändert bleibt, in welchem Mengenverhältnis die Gase in der Luft vorhanden sind. Ebenso wird mit verschiedener Höhe der Temperatur innerhalb der Grenze von 0° und 36° der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ nicht verändert, und er bleibt sich ferner gleich, ob die Versuchspflanzen im Dunkeln gehalten oder mit Licht verschiedener Intensität beleuchtet werden. Dagegen variiert die Beziehung der ausgewechselten Gase bei derselben Pflanze mit der allmählichen Entwicklung der letzteren. Während der Keimung wird im allgemeinen ein gröſseres Volum Sauerstoff aufgenommen als Kohlensäure ausgeatmet wird, so daſs der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ in diesem Lebensstadium sein Minimum erlangt, welches besonders auffallend klein bei den ölhaltigen Samen ist, wie schon durch ältere Versuche bekannt war. Im Laufe der Entwicklung von einjährigen Pflanzen wird von der Keimung an der Quotient allmählich gröſser, bis er zur Blütezeit sein Maximum erreicht, um gegen den Herbst hin wieder abzunehmen. Als Beispiel mögen die Zahlen für die Tabakspflanze angegeben werden. Während der Keimung im Frühjahre ist der Quotient $\frac{CO_2}{O} = 0{,}58$; im Laufe des Som-

mers steigt er, um Ende Juli sein Maximum zu erreichen. In dieser Zeit ist er für die Blätter = 0,87, für die jungen Früchte = 0,92. Am Anfang November ist er für die Blätter = 0,73. Bei Pflanzen mit immergrünen Blättern, z. B. bei dem Epheu erreicht der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ sein Maximum im Frühjahr; für die Blätter des Epheu wurde dasselbe am 15. Mai = 1 gefunden, für Zweige der Rofskastanie am 22. April = 1,06. Im allgemeinen sind die Fälle nicht häufig, wo selbst im Maximum der Quotient gröfser ist als 1.

Eine zweite Reihe wichtiger Versuche beschäftigte sich mit der Frage, in welcher Abhängigkeit die Intensität des Gaswechsels bei der Atmung von den Entwicklungszuständen, vor allem von den äufseren Bedingungen, wie Wärme, Feuchtigkeit, Licht steht. Die Vff. bestätigen die schon früher bekannte Thatsache, dafs mit dem Steigen der Temperatur die absolute Menge des eingeatmeten Sauerstoffs und der ausgehauchten Kohlensäure kontinuierlich gesteigert wird. Im Gegensatz zu vielen anderen Lebensprozessen der Pflanze, wie z. B. Wachstum, Bewegung etc., für welche ein Temperaturoptimum existiert, über welches hinaus eine Steigerung der Temperatur wieder eine Schwächung des betreffenden Prozesses herbeiführt, wächst die Intensität der Atmung fortwährend bis zu dem Momente, wo durch zu hohe Temperatur der Tod der Pflanze eintritt. Bisher nicht genauer untersucht war die Abhängigkeit der Atmung von den Feuchtigkeitsverhältnissen. Die Vff. fanden, dafs mit der Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes der umgebenden Luft auch die Intensität der Atmung variiert, in der Richtung, dafs dieselbe zunimmt mit der Vermehrung der Feuchtigkeit. Ferner hat sich auch eine deutliche Abhängigkeit vom Lichte nachweisen lassen, insofern gegenüber der Dunkelheit die Beleuchtung die Atmung etwas herabsetzt, und zwar wirkt in dieser Beziehung die weniger brechbare Hälfte des Sonnenspektrums (rot und gelb) stärker herabsetzend, als die stärker brechbare (blauviolett).

Die verschiedenen Entwicklungsstadien derselben Pflanzenart, die verschiedenen Organe desselben Individuums wie Wurzeln, Stengel, Blätter, Blüten, Früchte verhalten sich, wie aus den früheren Arbeiten anderer Forscher bekannt ist, sehr verschieden in der Intensität ihrer Atmung. Hierauf gehen die Vff. nicht näher ein. Jedenfalls geben die Untersuchungen von den Vffn., die, wie ihre früheren Arbeiten zeigen, ihre Experimente mit Sorgfalt und Kritik ausgeführt haben, für die Lehre von der Atmung eine sichere Grundlage von festen Thatsachen, von denen aus weiter gearbeitet werden kann. Was für chemische Prozesse zwischen der Einatmung des Sauerstoffes und der Aushauchung von Kohlensäure in den lebenden Zellen vor sich gehen, ist noch vollständig unbekannt; auf die Hypothesen und Theorieen, welche in der Litteratur schon darüber ausgesprochen sind, lassen sich die beiden französischen Forscher ebensowenig ein, wie darauf, selbst eine neue Auffassung über das Wesen der Atmung zu liefern. (Ann. des Sciences natur. Botanique **2.** 4—6; Ntf. **19.** 153—54.)

Tanret, *Über einige nähere Bestandteile der Pommeranzenschalen.* A. Eine schwache Säure in feinen weifsen, geschmacklosen, nicht flüchtigen Krystallen, unlöslich im Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Alkohol und Chloroform. Sie giebt mit Alkalien unkrystallisierbare, lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Salze, verbindet sich nicht mit Ammoniak und hat die Zusammensetzung $C_{44}H_{28}O_{14}$. B. Ein unkrystallisierbarer Körper von sehr bitterem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und Äther, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Chloroform; Rotationsvermögen: $[\alpha]_D = -28°$; giebt beim Erhitzen mit Säuren keine Glykose, löst sich in mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure mit stark gelber Farbe; hierdurch wird eine Ähnlichkeit mit den Spaltungsprodukten des Hesperidins konstatiert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Hesperidinsäure. C. Ein Glykosid $C_{44}H_{26}O_{24}$, welches der Vf. *Isohesperidin* nennt. Es krystallisiert in mikroskopischen Nadeln von bitterem Geschmack. D. Ein Glykosid, *Aurantiamarin* genannt, welches der Schale hauptsächlich den bitteren Geschmack verleiht, löslich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. (C. r. **102.** 518—20. [1.*] März.)

Kleine Mitteilungen.

Über den Geruch des Leuchtgases und das Verhalten desselben beim Durchgang durch den Erdboden mit Beziehung auf Leuchtgasvergiftung, von H. BUNTE. Beim Durchleiten des Gases durch eine auf —18° bis —20° abgekühlte, ca. 1 m lange und 20 mm weite Glasröhre in der Menge von 100—150 l Gas pro Stunde schieden sich an den Wänden harte Krystalle, aus Benzol bestehend, aus. Das durchgegangene Gas hatte seinen charakteristischen Geruch, wenn auch weniger intensiv. Aus 1 cbm Gas wurden durchschnittlich 20,0 Kondensationsprodukte abgeschieden. Die Leuchtkraft war nach dem Durchleiten um 30 bis 40 p. c. vermindert. Beim Waschen des Gases mit Alkohol wurde insofern ein besseres Resultat erhalten, als das gewaschene Gas nach Alkoholdämpfen, die alkoholische Absorptionsflüssigkeit dagegen stark nach Gas roch. Vf. glaubt, daſs der Leuchtgasgeruch durch die Anwesenheit kleiner Mengen aromatischer Stoffe bedingt wird. Die weitere Frage, in welcher Verdünnung sich Leuchtgas noch durch den Geruch nachweisen läſst, wird dahin beantwortet, daſs der Gasgeruch von 1—2 in 10 000 Tln. Luft (= 0,01—0,02 p. c.) sich deutlich bemerkbar macht, während für einen feinen Geruchsinn diese Grenze etwa bei 0,003 p. c. liegt. Für den chemischen Nachweis des Leuchtgases kommt besonders das Kohlenoxyd in Betracht. Besonders empfiehlt sich Überleiten der auf CO zu prüfenden Mischung über ein mit Palladiumchlorürlösung getränktes Papier, wodurch noch 0,05 p. c. Leuchtgas oder 0,004 p. c. CO nachgewiesen werden können. GRUBER hat als untere Grenze, bei welcher eine schädliche Wirkung nicht mehr beobachtet wird, eine Verdünnung von 0,05 p. c. CO angegeben, entsprechend 0,5—1,0 p. c. Leuchtgas in der Luft. Nach PETTENKOFER genügt ein Gehalt von 0,5 p. c. CO in der Luft, um einen Menschen in kurzer Zeit zu töten. Ein solches Gemisch ist bereits explosiv. Die Versuche über das Durchleiten von Gas durch Erdboden ergaben, daſs die Absorptionsfähigkeit des Bodens für die riechenden Bestandteile des Gases bald erschöpft ist, und daſs unter Umständen kaum das doppelte Volum des durchströmten Bodens an Leuchtgas austreten kann, ohne daſs sich dasselbe für den Geruch bemerkbar macht. Weiter zeigte sich, daſs das durch die Erde gegangene Gas nahezu die ursprüngliche Leuchtkraft erreicht hatte, nachdem das Doppelte des Bodenvolums an Leuchtgas passiert war. Der CO-Gehalt wird beim Durchgang durch den Boden nicht verändert. In Übereinstimmung mit POLECK gelangt Vf. zu dem Resultate, daſs durch aus dem Boden kommende Ausströmungen geruchlosen oder sehr stark riechenden Gases in geschlossenen, nur der natürlichen Ventilation unterworfenen Räumen explosive Gasluftmischungen nicht erzeugt werden, und daſs der CO-Gehalt solcher Mischungen so gering ist, daſs er eine tödliche Wirkung nicht herbeiführen kann, sondern nur die Erscheinungen der langsamen CO-Vergiftung verursacht. Steigert sich die Menge des Leuchtgases in der Luft, so ist, selbst bei langem Verweilen im Boden, der Gasgeruch schon bemerkbar, bevor eine gefährliche Mischung vorhanden ist. Der Geruch des Leuchtgases ist ein weit zuverlässigerer Warner vor den Gasausströmungen, als man in neuerer Zeit vielfach annahm.

Zur Erkennung von Gasausströmungen unabhängig vom Geruch des Leuchtgases eignet sich besonders Palladiumchlorür. Man treibt an der verdächtigen Stelle ein Gasrohr in den Boden und setzt auf dessen obere Mündung ein mit Palladiumlösung getränktes Röllchen von Flieſspapier. Das letztere befindet sich in einer Glasröhre, welche durch einen Korkstopfen geht, der auf das obere Ende des Glasrohres lose aufgesetzt wird. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 132—33.)

Das Petroleum vom Tegernsee, von v. GÜMBEL. Der Vf. weist auf die vorzügliche Qualität dieses Rohöles hin und erklärt die bisher unbefriedigenden Resultate der Schurfarbeiten damit, daſs dieselben keine nennenswerte Teufe (bei 100 m) erreichten, so daſs sie, die Schuttablagerungen durchsinkend, nur wenig in den Flysch eindrangen. Das Öl befindet sich hier auf sekundärer Lagerstätte, und zwar wurden gleichsam nur die obersten Zweigspitzen eines Spaltensystems angefahren, deren Ölführung in der Teufe reichlicher werden muſs. Die tieferen primären Lagerstätten, welche zu erschlieſsen wären, sind in den bitumenreichen Fischschiefern zu suchen, wie solche zu Seefeld (Tirol), im Ölgraben bei Krün, bei Mittenwald, Garmisch und Riſs anstehend bekannt sind und zur Asphaltgewinnung ausgebeutet wurden. Diese Schiefer geben Destillationsprodukte, welche dem Rohöle vom Tegernsee sehr ähnlich sind. In letzterem läſst sich eine Linie nachweisen, längs welcher Exhalationen brennbarer Gase, sowie auch Ölaugen häufig sind, und welche ein wertvoller Fingerzeig für die Richtung ist, in der die Schurfarbeiten anzusetzen wären. (Münchener Allg. Zeitung 1886. Nr. 44 und 45; Österr. Ztschr. **34.** 213.)

Über das Aufsteigen des Wassers in der Pflanze, von F. HEYER. Die Ursachen der Wasseraufnahme durch die Wurzel und der Wasserleitung im lebenden Pflanzenstengel sind schon lange Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, ohne daſs es gelungen ist, dieses Problem endgültig zu lösen. Die bedeutenden Wassermengen, welche die Blätter verdunsten,

UNIVERSITY CALIFORNIA

müssen, um das Verwelken der Blätter zu verhindern, wieder ersetzt werden. Die Kraft, welche das von den Wurzeln aufgenommene Wasser im Pflanzenstengel fortleitet, muſs auch eine sehr bedeutende sein, denn da manche Bäume eine Höhe bis zu 100 m und darüber erreichen, so muſs auch das Wasser bis zu dieser Höhe gehoben werden. Es ist zwar bekannt, daſs der aufsteigende Wasserstrom sich nicht in der Rinde, sondern im Holzkörper bewegt, denn wenn man einen Streifen Rinde entfernt und den Holzkörper ringförmig bloſslegt, so wird die Wasserleitung nach oben nicht unterbrochen oder, wenn man einen abgeschnittenen Zweig in eine farbige Lösung stellt, während die Blätter Wasser verdunsten, so kann man nach einiger Zeit an verschiedenen Durchschnitten erkennen, daſs die Lösung nur im Holzkörper nach oben gestiegen ist. An der Färbung des Holzes kann man auch erkennen, bis zu welcher Höhe die Lösung in irgend einem Zeitraum gestiegen ist. Die Geschwindigkeit der Wasserbewegung ist jedenfalls eine sehr wechselnde und von der Verdunstungsgröſse abhängig.

Ist somit festgestellt, daſs sich das Verdunstungswasser nur im Holzkörper nach aufwärts bewegt, so bleibt noch zu ermitteln, welchen Weg es einschlägt, und durch welche Kraft es emporgehoben wird. Die Annahme, daſs es durch Kapillarität in den Gefäſsen emporsteigt, ist unzulässig, weil die Nadelhölzer nur Holzzellen, Gefäſse aber gar nicht besitzen. Der Wasserstrom im Holzkörper bewegt sich auch nicht nach den Gesetzen der Diosmose, nach welchen bekanntlich zwischen zwei verschieden konzentrierten, durch eine Membran voneinander getrennten Flüssigkeiten ein derartiger Wechselverkehr durch die Membran stattfindet, daſs schlieſslich beide Flüssigkeiten dieselbe Konzentration besitzen. Das Aufsteigen des Verdunstungswassers lieſse sich auf diese Weise recht gut erklären. Denn wenn die verdunstenden Zellen wasserärmer werden, so wird ihr Inhalt konzentrierter, und sie würden den Wasserverlust von den benachbarten wasserreicheren Zellen ersetzen. Denkt man sich diesen Verkehr von Zelle zu Zelle fortgesetzt, so wäre eine Erklärung für das Aufsteigen des Wassers gegeben. Dieser Erklärung steht aber unter anderem entgegen, daſs in den Hohlräumen der Zellen zur Zeit der stärksten Verdunstung, wenn also die Wasserbewegung am lebhaftesten ist, kein Wasser, sondern Luft enthalten ist, oder die Zellen nur teilweise mit Saft angefüllt sind. Es bliebe demnach nach dem Erörterten nur die Annahme übrig, daſs das Aufsteigen in oder an den Zell- und Gefäſsmembranen selbst stattfindet. Aber auch diese Annahme kann man nicht ohne weiteres teilen, denn eine derartige Bewegung des Wassers würde jedenfalls eine zu langsame sein, um die bedeutenden Mengen von Wasser, welche von den Blättern verdunstet werden, wieder zu ersetzen.

Wollte man annehmen, daſs das Wasser durch den Wurzeldruck durch den Stamm in die Blätter getrieben werde, so läſst sich auch hiergegen manches einwenden. Bei manchen Pflanzen ist der Wurzeldruck zwar ein sehr bedeutender, so beispielsweise beim Weinstocke. Wird im Frühjahr ein Weinstock abgeschnitten und auf dem stehengebliebenen Teile eine Röhre befestigt, in welcher der austretende Saft emporsteigen kann, so läſst sich durch Anbringung einer Quecksilbersäule ermitteln, daſs der Wurzeldruck bis zu 76 cm oder einer Atmosphäre steigen kann. Ist dieser Druck auch ein bedeutender, so ist er doch zum Auftrieb des Wassers in hohen Bäumen nicht ausreichend. Ferner können angeschnittene und ins Wasser gestellte Zweige viel Wasser durch die Schnittfläche aufnehmen und durch die Blätter verdunsten.

Nach einer anderen Erscheinung kann auch der verschieden starke Druck der in den Zellen enthaltenen Luft bei der Wasserbewegung thätig sein. Wenn man im Winter ein frisches Stück in ein warmes Zimmer bringt, so dehnt sich die neben dem Wasser im Holzkörper enthaltene Luft aus, das Wasser muſs dem Drucke weichen und tritt an der Schnittfläche aus. Nach dem Abkühlen des Holzes zieht sich die Luft aber wieder zusammen, und das auf der Schnittfläche vorhandene Wasser wird wieder eingesogen. Derartige durch Erwärmung und Abkühlungen hervorgerufene Ausdehnungen und Zusammenziehungen müssen auch bei unverletzten Bäumen vorkommen und wirksam sein, d. h. das Wasser wird von den sich erwärmenden nach den sich abkühlenden Stellen hinströmen, und die Luft wird in den ungleich warmen Teilen von verschiedener Spannung sein.

Nach diesen und anderen Erklärungen, die eine Lösung des Problems auf rein mechanischem Wege versuchten, hat man auch die Physiologie herbeigezogen. Dies ist zwar schon früher geschehen, in neuerer Zeit hat jedoch Godlewsky den Beweis geführt, daſs zur Erklärung des Wasseraufsteigens in hohen Bäumen alle bisher darüber aufgestellten Theorien nicht ausreichend sind. Er gelangt zu dem Schlusse, daſs zur Erklärung dieser Erscheinung auſser den bekannten Faktoren noch andere Druckkräfte angenommen werden müssen. Es muſs angenommen werden, daſs diese Kräfte auf dem ganzen Leitungswege vorhanden sind und durch die Thätigkeit der lebenden Elemente des Holzes geliefert werden. Er folgert weiter, daſs es vorwiegend die Markstrahlen sind, welche durch ihren Stoffwechsel die erforderlichen Kräfte entwickeln.

Einige in dieser Hinsicht von Janse ausgeführte Untersuchungen haben auch gezeigt, daſs für die normale Bewegung des Wassers im Holze zur Zeit starker Verdunstung die Mitwirkung der lebenden Elemente notwendig ist. Er bog lange, reich beblätterte Zweige mit ihrem mittleren Teile in ein Wasserbad, so daſs sich eine 15 bis 20 cm lange Partie unter Wasser befand. Das Wasser wurde bis auf etwa 70° C. erhitzt, und die Zweige blieben eine Stunde darin. Das Er-

gebnis war, daſs die Blätter oberhalb der erwärmten Stellen nach einigen Tagen anfingen welk zu werden und zu vertrocknen, während andere Zweige, die an einer gleich langen Stelle der Rinde beraubt waren, länger frisch blieben. (Landw. Post. 1886. 23—24.)

Hopeïn und Morphin, von H. Hager. Beide Alkaloide sind nach des Vf's. neuesten Untersuchungen verschieden, obgleich die Löslichkeit in Ätzalkalilauge, sowie auch das Verhalten gegen neutrales Ferrichlorid, und ferner gegen Jodsäure keine wesentlichen Unterschiede darbietet, auch die Krystalle beider Alkaloide eine übereinstimmende Form zeigen.

Vf. weist dies durch mikroskopische und chemische Prüfung der Alkaloide nach. (Pharm. Centralh. **27**. 175—76.)

Elektrolytische Darstellung von Hypochloriten. Unterchlorigsaure Salze, insbesondere der Chlorkalk, finden bekanntlich eine sehr ausgedehnte Verwendung beim Bleichen von Pflanzenfasern und Geweben. England, Frankreich und Deutschland produzieren jährlich 220000 t Chlorkalk, zum gröſsten Teil als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Prozesse. Da dieser Prozeſs vielfach durch das Ammoniakverfahren verdrängt ist, ist es von Interesse, daſs die unterchlorigsauren Salze von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium sich auch auf elektrolytischem Wege darstellen lassen, und diese Darstellungsweise sich in Amerika bereits in die Technik eingeführt hat.

Die Methode ist schon länger bekannt. Wenn man z. B. eine Kochsalzlösung elektrolysiert, so bildet sich an der Kathode durch Einwirkung des dort ausgeschiedenen Natriums auf das Lösungswasser Natriumhydrat. An der Anode wird Chlor frei, von dem ein Teil gasförmig entweicht. Ein anderer Teil bleibt in der Flüssigkeit absorbiert und setzt sich mit dem Natriumhydrat unter Abscheidung von Wasserstoff zu unterchlorigsaurem Salze um. Je mehr Chlor in der Flüssigkeit gelöst wird, um so reicher ist die Ausbeute an Hypochlorit. Deshalb giebt man zweckmäſsig der Anode eine groſse Oberfläche, damit das Gas nicht in zu groſser Dichte abgeschieden wird. Ferner hält man die Temperatur der Lösung möglichst niedrig, weil die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Endlich darf die Lösung nicht zu konzentriert sein, da mit wachsendem Salzgehalte ebenfalls die Absorption von Chlor vermindert wird.

In Amerika benutzt man zur Elektrolyse Meerwasser, das durch Eindampfen oder freiwillige Verdunstung auf den geeigneten Konzentrationsgrad gebracht ist. Die Lösung wird in groſse Bottiche gebracht und durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. Der Rührer ist aus Platten von Retortenkohle hergestellt, welche, voneinander isoliert, an einer vertikalen Axe befestigt sind. Von den Platten ist die eine Hälfte zur Anode, die andere zur Kathode verbunden. Auſserdem liegt in dem Bottich ein Schlangenrohr, durch welches kaltes Wasser geleitet wird, damit die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 10° steigt. Die in diesen Apparaten erzeugte Hypochloritlösung kann ohne weiteres zum Bleichen verwendet werden. (La lumière électr. 1886. 164; Naturf. **19**. 176.)

Indigobestimmung in Wollenstoff, von Taverne. Der Wert eines mit Indigo gefärbten Zeuges hängt ab von der Menge des auf einer bestimmten Fläche fixierten Indigos, und es kann letztere nach Taverne auf zwei Wegen bestimmt werden. Entweder wird eine bestimmte Quadratfläche des Stoffes im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft und der Auszug zur Trockne verdunstet, wo dann der Rückstand gewogen, eventuell auch in Schwefelsäure gelöst und kolorimetrisch, beziehungsweise durch Titration mit Chlorkalklösung, seine Menge ermittelt wird, oder man löst den ganzen Stoff in etwas verdünnter Nordhäuser Schwefelsäure und titriert die verdünnte Lösung mit einer Nitratlösung von bekanntem Gehalte. (Nieuw Tijdschrift v. Pharm. Nederl. 1885. 369; Arch. Pharm. [3.] **24**. 224.)

Flecken auf Käse, von J. Herz. Der Vf. beobachtete, daſs Limburger Käse in einem Keller schwarze Flecken bekamen, welche sich nach und nach über die ganze Oberfläche ausbreiteten und die Käse dadurch sehr unansehnlich machten. Die krankhafte Erscheinung verbreitete sich ziemlich rasch; besonders bemerkte man, daſs die gesunden Käse, welche auf Bretter gestellt wurden, auf denen vorher schwarze Käse gestanden hatten, ebenfalls bald schwarz wurden. Auf anderen Käsen sah man nach einigen Tagen die Abdrücke der Finger, mit denen man zuerst schwarze, dann diese bis dahin noch gesunden Käse angefaſst hatte. Bereits reife Käse wurden nicht mehr schwarz, ebenso wenig ganz junge, deren Reife schon in die wärmere Jahreszeit fiel, oder die in einen geheizten Keller gebracht wurden. Die anderen Käse dagegen bekamen zu der Zeit, wo sie sich hätten röten sollen, einen zarten, sammetartigen, flaumigen Überzug; sie trockneten rasch und saugten beim Schmieren sehr viel Feuchtigkeit auf. Der flaumartige Überzug wird durch das Schmieren gröſstenteils in die Käse hineingetrieben, diese werden immer dunkler. Anfangs sind sie nur an der Oberfläche schwarz; später werden sie aber bis zu einer Tiefe von etwa 3 mm unter der Rinde dunkelblau. Tief ins Innere dringt die Veränderung nicht, und die befallenen Käse werden auch im Geschmacke nicht verändert.

Diese sehr unangenehme Erscheinung wird durch Pilzbildungen, wahrscheinlich durch Sprofspilze veranlafst. Werden Käse, bei denen diese Krankheit auftritt, mit einer 7prozentigen wässerigen Milchsäurelösung überstrichen, so verschwindet dieselbe. Vielleicht hat Ammoniakflüssigkeit dieselbe Wirkung. Empfehlenswert ist gute Lüftung der Keller.

Hueppe glaubt, die Ursache dieser Schwarzfärbung sei eine eigentümliche Hefenart. Derselbe hat auf Käse rote Flecken von Micrococcus prodigiosus beobachtet. (Milchzeitung. 1885. 498 und 659; Pol. Journ. **260.** 41—42.)

Beiträge zur Chemie der Seifenfabrikation, von C. R. Alder Wright und C. Thompson. Bei der Überführung der weichen Kaliseifen in harte Natronseifen durch Zusatz von Kali tritt nicht vollständige Umsetzung ein, sondern eine Teilung der beiden Basen in die beiden Säuren, und zwar bildet sich, wenn man die äquivalente Menge Natron anwendet, fast ebensoviel Natronseife, wie bei der Behandlung von letzteren mit Kali, während etwa die Hälfte der umgewandelten Alkalien unverändert bleiben. Direkte Versuche ergaben, dafs bei der Behandlung von Kaliseife mit der äquivalenten Menge Natriumhydrat 48,8 p. c. der ersteren in Natronseife und bei der Behandlung von Natronseife mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat 46 p. c. der ersteren in Kaliseife umgewandelt werden. Bedeutend gröfsere Mengen werden umgesetzt, wenn man Alkalicarbonate anwendet, und bei Anwendung von Natriumchlorid im Verhältnis von 1 Mol. zu 10 Mol. der Seife ist die Umsetzung nahezu vollständig.

Die Vff. teilen ferner Versuche mit über die Hydrolyse von Seifenlösungen, d. h. über die bei Behandlung von Seifen mit viel Wasser eintretende Spaltung derselben in saure, fettsaure (bez. ölsaure) Salze und freies Alkali.

In der folgenden Tabelle, die sich aus mit verschiedenen Natronseifen angestellten Versuchen ergab, bedeuten die Zahlen die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Mengen Na_2O, berechnet auf 100 Tle. des in der Seife in Verbindung mit Fettsäuren enthaltenen Na_2O, wenn x Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreier Natronseife angewandt werden.

Fettsäuren	Mittleres Mol.-Gew.	Hydrolyse durch x = Mol. Wasser				
		x=150	x=200	x=500	x=1000	x=2000
Reine Stearinsäure . .	284	0,7	1,0	1,7	2,6	3,55
Fast reine Palmitinsäure .	256	1,45	1,9	2,6	3,15	3,75
Rohe Laurinsäure . .	195	3,75	4,5	5,4	6,45	7,1
Reine Ölsäure . . .	282	1,85	2,6	3,8	5,2	6,65
Rohe Ricinölsäure . .	294	1,55	2,2	3,0	3,8	4,5
Stearin-, Palmitin- und Ölsäure			1,55	2,6		
(Palmöl und Talg) . .	271	1,1			4,1	5,3
Talg und Harz . . .	280	1,5	2,2	3,1	4,2	5,3
Baumwollsamenöl . .	250	2,25	3,0	5,0	7,5	9,5

(Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 625.)

Benutzung der bei der Spiritusherstellung auftretenden Kohlensäure, von C. A. Fawsitt. Der Vf. macht darauf aufmerksam, dafs bei der Spirituserzeugung gewaltige Mengen Kohlensäure entstehen, welche zu vielen Zwecken mit Vorteil verwendet werden könnten. Vf. erwähnt besonders Ammoniaksoda, Natriumdicarbonat, kohlensaure Wasser und flüssige Kohlensäure als Produkte, zu deren Darstellung möglichst reine Kohlensäure von höchster Bedeutung ist. Auch zur Behandlung von Sodarückstand nach den Verfahren von Gossage und Schaffner (1882) ist reine billige Kohlensäure die erste Bedingung.

Die Verwendung der Kohlensäure, welche bei der Spiritusfabrikation auftritt, für die oben erwähnten Zwecke bietet nach Fawsitt's Ansicht keine grofsen Schwierigkeiten. An Stelle der offenen Gärungsgefäfse müfsten geschlossene, mit Abzug versehene Bottiche verwendet werden. Die Kohlensäure aus den einzelnen Gärungsgefäfsen könnte dann in einer Hauptleitung vereinigt nach dem Orte der Benutzung geleitet werden. Die meisten Spiritusfabriken befinden sich in der Nähe von Städten und gewöhnlich sind in nicht sehr grofser Entfernung Anstalten vorhanden, welche Kohlensäure mit Vorteil verwenden könnten. Es ist dies z. B. in Glasgow der Fall. Die Erzeugung einer der dortigen Fabriken allein beläuft sich auf wöchentlich 225 000 l Alkohol, wobei mindestens 96 t Kohlensäure entstehen. Aus dieser Kohlensäure liefsen sich wöchentlich 368 t Natriumdicarbonat herstellen oder 158 t Calciumsulfid zersetzen. Die Gesamtalkoholerzeugung in Grofsbritannien und Irland belief sich im Jahre 1883 auf 112 Mill. Liter Alkohol. Dabei mufsten sich 48 300 t Kohlensäure bilden, eine Menge, welche genügend wäre, um 184 000 t Natriumdicarbonat herzustellen.

Fawsitt berechnet, daſs die Herstellung der 96 t CO_2, welche wöchentlich in der oben erwähnten Fabrik verloren gehen, bei Verwendung von Kalkstein und Salzsäure auf 22 600 M zu stehen käme; dabei setzt er 1 t Kalkstein mit 6 M, Salzsäure mit 40 M in Rechnung. — Dagegen muſs bemerkt werden, daſs diese Kohlensäure keineswegs rein ist, und daſs sich Gärräume und Sodafabriken doch schlecht vertragen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **5.** 92; Pol. Journ. **260.** 46—47.)

Die Konservierung des Holzes mittels Kupfervitriol, von H. Krätzer. Unter dem Einfluſs von Luft und Feuchtigkeit verliert das Holz seine Festigkeit, indem es sich nach und nach in braune Humussubstanz verwandelt. Weiterhin tritt bei Holz bisweilen Vermoderung (Verstocken, Trockenfäule, Weiſsfäule) ein, welche das Holz in eine leicht zerreibbare Masse umgestaltet. Bei diesen beiden Prozessen wird Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure gebildet. Am Grunde von Gewässern, folglich bei Abschluſs der Luft, tritt beim Holze die sogen. Rotoder Naſsfäule ein und bildet sich dann ein rötlicher, bräunlicher oder schwarzer Körper, welcher wenig Festigkeit besitzt. Um Holz vor den genannten Zersetzungen zu bewahren, hat man verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, welche wir hier kurz aufzählen wollen. Zunächst trocknet man das Holz stark aus; man verkohlt es oberflächlich; auch wird durch Öl- oder Teeranstrich die Luft von dem Holze abgeschlossen. Letztere Methode kann jedoch nur bei trockenem, niemals bei feuchtem Holze Anwendung finden, da bei letzterem durch derartige Anstriche die Zersetzung sogar beschleunigt würde. Wirksamer als durch die vorgenannten Verfahren konserviert man Holz durch Imprägnieren desselben mit Quecksilberchlorid (Kyanisieren), oder mit Chlorzink (Burnettisieren), Steinkohlenteeröl (Kreosotieren, Bethellisieren) unter Hochdruck. Eine weitere Methode ist die Konservation des Holzes mittels schwefelsauren Kupferoxydes (Kupfervitriol). Gegen diese, „Boucheriesieren" genannte, Methode sind verschiedene Stimmen laut geworden. Eingehende Versuche jedoch haben ergeben, daſs der Kupfervitriol ein gutes Konservationsmittel für Holz aus dem Grunde ist, weil er sich mit der Zellulose (Holzfaser) und verschiedenen, dem Holzgewebe anhängenden stickstoffhaltigen anorganischen Stoffen in der Art und Weise verbindet, daſs er sie schützt; auch genügt die Giftigkeit des Kupfervitriols, kleine Tiere vom Zernagen das Holzes abzuhalten. Der zum Konservieren von Holzwerk verwendete Kupfervitriol muſs vollkommen rein sein; enthält dieses Salz z. B. 5—6 p. c. schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol), so eignet es sich absolut nicht zum Konservieren des Holzes. Verfügt man jedoch über einen reinen Kupfervitriol, so ist das „Boucheriesieren" den oben erwähnten Methoden entschieden vorzuziehen, da es billig und dauernd ist; haben doch Hölzer, welche vor 30 Jahren mit schwefelsaurem Kupferoxyd unter Hochdruck imprägniert worden sind, sich vorzüglich erhalten; die Untersuchung ergab, daſs das Zellengewebe dieser Hölzer noch eine bedeutende Menge des Kupfersalzes enthielt. (D. Ind.-Ztg. **27.** 87.)

Inhalt: Anschütz, R., und Q. Wirtz, Zersetzung aromatischer Fumarsäureäther 390. — Bartoli, A., und G. Papasogli, Synthese der Mellithsäure 391; Mellogen 391. — Bonnier, G., und L. Mangin, Atmung der Pflanzen 394. — Bunte, H., Geruch des Leuchtgases 396. — Carnelley, Th., und J. Schleselmann, Amidodiphenylsulfonsäure 392. — Ciamician, G., und P. Silber, Darstellung von Tetrajodpyrrol (Jodol) 385. — Colson, A., und H. Gautier, Xylolderivate 387. — Elektrolytische Darstellung von Hypochloriten 399. — Fawsitt, C. A., Kohlensäure der Spiritusfabrikation 399. — v. Gümbel, Petroleum von Tegernsee 396. — Hager, H., Hopeïn und Morphin 398. — Herz, J., Flecken auf Käse 398. — Heyer, F., Aufsteigen des Wassers in der Pflanze 396. — Jackson, C. L., u. G. T. Hartshorn, Einwirkung von Chromsuperfluorid auf Benzoesäure 390. — Klason, P., Normale Melamine 385; Melamverbindungen 385; Cyanursäure 387. — Krätzer, H., Konservier. d. Holzes mittels Kupfervitriol 400. — Louïse, E., Phenylmesitylencarbinol 388. — Löwenberg, G. L., Aromatische Kohlensäureäther 390. — Ordonneau, Ch., Flüchtige Bestandteile des Weines 392. — Pellizzari, G., Benzamsäuren 391. — Rennie, E. H., Parabenzylphenol 392. — Schiff, H., Oxalamidobenzoesäuren 391; Tetramido- und Metamidobenzoesäuren 391. — Senier, A., Geschichte der Formyl- und Thioformylderivate des Anilins 391. — Snape, H. L., Einwirkung von Phenylcyanat auf Alkohole und Phenole 388. — Spohr, J., Inversion des Rohrzuckers durch Säuren 385. — Tanret, Pommeranzenschalen, Bestandteile 395. — Taverne, Indigobestimmung in Wollenstoff 398. — Willgerodt, C., Aromatische Jodidchloride 390. — Wright, C. R., und C. Thompson, Chemie der Seifenfabrikation 399. — Yoshida, H., Campheröl 392.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 13 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 22.

Chemisches Central-Blatt.

2. Juni 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Bartoli und **E. Stracciati**, *Über einige Formeln, gegeben von Mendelejeff zur Berechnung der Ausdehnung der Flüssigkeiten, und von T. E. Thorpe und A. W. Rücker zur Berechnung der kritischen Temperatur aus der thermischen Ausdehnung.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **7**. 384—89.)

Alexander Nadéjdine, *Bestimmung der kritischen Temperatur in opaken Röhren.* Die gewöhnliche Methode zur Bestimmung des kritischen Punktes ist für undurchsichtige

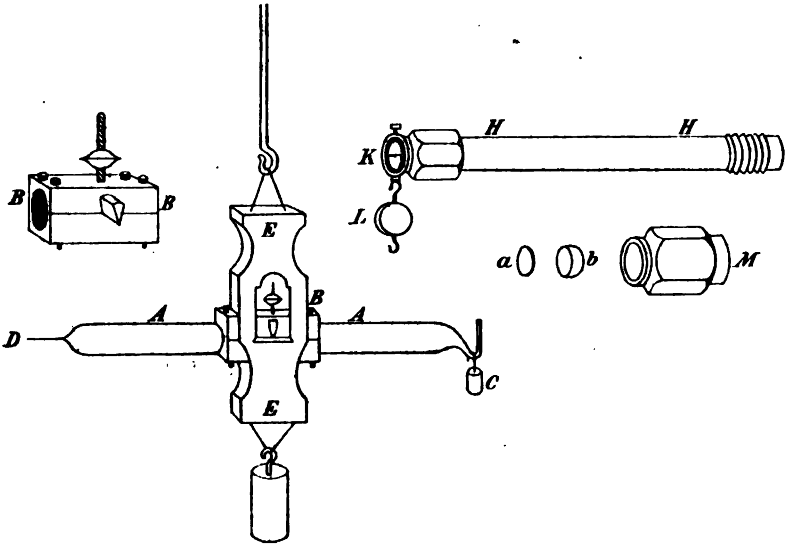


Fig. 2. Fig. 1. Fig. 3.

Flüssigkeiten oder für solche, deren Dämpfe stark gefärbt sind, oder endlich auch für solche, die das Glas angreifen, nicht anwendbar. Der Vf. bedient sich in diesen Fällen des folgenden Verfahrens.

Durch die Versuche von Th. Andrews ist die Kontinuität des Überganges des flüssigen Zustandes in den gasförmigen bewiesen. Demnach ist der kritische Punkt durch

die Gleichheit der spezifischen Volume des Gases und der Flüssigkeit charakterisiert. Um diese Gleichheit experimentell nachzuweisen, hat der Vf. den in der Figur (s. vorige Seite) abgebildeten Apparat konstruiert. Er besteht aus einer Hülse (*B*, Fig. 1 und 2), in welche man eine Röhre aus Glas (*A*, Fig. 1) oder aus Stahl (*H*, Fig. 3) einschieben kann. Die Hülse ist aufserdem mit einer Schneide versehen, so dafs man sie wie einen Wagebalken in dem Gehäuse *E*, Fig. 1 aufhängen kann. Nachdem dieses geschehen ist, stellt man das Gleichgewicht durch Anhängung eines Gewichtes (*C*, Fig. 1, oder *L*, Fig. 3) her, füllt die Röhre mit einer bestimmten Menge der Flüssigkeit und schmilzt die Glasröhre vor der Lampe zu oder verschraubt die Stahlröhre mit einem Deckel *M* (Fig. 3). Der dichte Verschlufs wird in diesem Falle durch eine Platinplatte *a* (Fig. 3), einen Stahlpfropfen *b* und eine stählerne Schraubenmutter *c* bewirkt. Hierbei hat man Sorge zu tragen, den Schwerpunkt der Röhre nicht zu verschieben. Nachdem dies geschehen, bringt man das Ganze in einen Thermostat von Magnus, so dafs die Stellung des Wagebalkens durch ein Fernrohr beobachtet werden kann. Der Thermostat ist aufserdem mit einer Vorrichtung versehen, um das Gestell und den Hebel zu heben, zu bewegen etc. Erhitzt man jetzt den Thermostat, so wird, so lange in der Röhre noch Flüssigkeit vorhanden ist, die eine Seite derselben nach unten gesenkt sein, und man kann mit Hilfe der erwähnten Vorrichtung jene von dem einen Ende in das andere fliefsen lassen. Ist der kritische Punkt dagegen erreicht, so bleibt die Röhre in horizontaler Lage stehen. Wird ein Teil der Flüssigkeit wieder kondensiert, so sinkt der Wagebalken von neuem auf der einen Seite. Der gröfseren Genauigkeit wegen ist die Glasröhre mit einem Index *D* (Fig. 1), und die Stahlröhre mit einem kleinen Spiegel versehen, welcher eine horizontale Marke *K* (Fig. 3) trägt.

Versuche mit diesem Apparate haben gezeigt, dafs die auf diese Weise bestimmte kritische Temperatur von der auf direktem Wege gefundenen nicht mehr als um 0,5° differiert. Nachdem dies festgestellt war, hat der Vf. damit die kritischen Punkte von Substanzen bestimmt, bei denen es bis jetzt noch nicht gelungen war. Für jede Flüssigkeit wurden mehrere Beobachtungsreihen unter Anwendung verschiedener Flüssigkeitsvolume angestellt. Ist das Anfangsvolum zu klein, so wird die Flüssigkeit vor der Erreichung der kritischen Temperatur verdampfen. Ist es dagegen zu grofs, so erfüllt die Flüssigkeit durch Ausdehnung die ganze Röhre, und diese stellt sich horizontal, ehe der kritische Punkt erreicht ist. Dem entsprechend hat der Vf. als kritische Temperatur von den unter verschiedenen Umständen beobachteten die höchste, und als Volum das dieser Temperatur entsprechende Volum angenommen. Die Beobachtung der Temperatur geschah entweder direkt mittels des Luftthermometers oder mittels des nach diesem graduierten Quecksilberthermometers. In dieser Weise hat der Vf. folgende Bestimmungen ausgeführt.

Brom. Siedepunkt 58,4° (bei 749,0 mm); kritische Temperatur 302,2°; kritisches spezifisches Volum 2,703 (das spez. Volum bei 0° als Einheit angenommen).

Untersalpetersäure. Siedepunkt 22,5° (bei 750,4 mm); kritische Temperatur 171,2°; kritisches spezifisches Volum 2,198.

Wasser. Kritische Temperatur 358,0°, kritisches spezifisches Volum 2,331.

Für Wasser wurde die Stahlröhre benutzt. Um eine etwaige Einwirkung des Wassers auf den Stahl zu verhüten, wurde die Röhre innen und aufsen galvanoplastisch vergoldet. Diese Vorsichtsmafsregel erwies sich indessen als unnötig, wenn das Innere der Röhre gut poliert war; die kritische Temperatur ergab sich gleich der mit vergoldeten Röhren gefundenen. (Bull. de l'Acad. impériale des Sciences de St. Pétersbourg **30**. 327 bis 330. Febr. Kiew.)

Joseph Maria Eder, *Photometrische Versuche über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen, und Notizen zur orthochromatischen Photographie.* (Monatsh. **7**. 1—8. Januarheft. [17. Dez. 1885.] Wien.)

Friedr. Lux, *Eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und zur Analyse von Gasen.* Ausführliche Mitteilung. (Ztschr. anal. Chem. **25**. 3—10; C.-Bl. 1886. 265.)

Reinold, *Apparat zum Messen des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten.* (Chem. N. **53**. 153. 26. [13.] März. London, Chem. Soc.)

Abney und **R. Festing,** *Über chromatische Photographie.* (Chem. N. **53**. 153—54. 26. [13.] März. London, Chem. Soc.)

Ferdinand Fischer, *Verbessertes Kalorimeter.* Der Vf. hat das von ihm vor mehreren Jahren (**79**. 679) beschriebene Kalorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme

dadurch wesentlich verbessert, dafs die in dem silbernen Verbrennungsgefäfse *A* (Fig. 1) entwickelten Gase nach unten durch Rohr *i* in den flachen Raum *c* gehen, hier, wie der Querschnitt nebenstehend zeigt, durch einen Einsatz gezwungen werden, zunächst bis an die äufsere Wandung zu gehen, um schliefslich durch das flache Rohr *g* zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird durch drei Füfse *F* am Boden des kupfernen, stark versilberten Kühlgefäfses *B* durch entsprechende Vorsprünge festgehalten.

Mit diesem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die Glasaufsätze *a* und *b* verbunden. Das Zuführungsrohr *a* für den vorher getrockneten Sauerstoff ist durch ein aus dünnem Platinbleche gebogenes Rohr *r* verlängert, welches oben einige kleine Öffnungen *e* besitzt. Der Platintiegel *d* kann unten mit Asbestpappe umgeben werden, um die zu rasche Abkühlung zu verhüten, und ist mit einem Platindrahtnetze *o* bedeckt. Die bei der Verbrennung der Kohlenprobe entwickelten Gase steigen somit durch das Platinsieb auf, wärmen den durch Rohr *r* zugeführten Sauerstoff vor, mischen sich mit dem durch die Öffnungen im Rohre *e* eintretenden Sauerstoff und werden durch das ringförmige Blech *v* gezwungen, wieder durch das überragende heifse Drahtnetz *o* an der glühenden Tiegelwand vorbei nach unten durch Öffnung *i* zu entweichen. Die Abkühlung im Boden *c* und Rohr *g* ist so vollständig, dafs die Gase mit kaum 0,1° über die Temperatur des Kühlwassers durch Rohr *b* entweichen. Die Gase gehen dann zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch zwei Chlorcalciumröhren, durch drei Natronkalkröhren, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd, und nochmals durch Chlorcalcium und Natronkalk. Der übrig gebliebene Sauerstoff wird durch ein Glockengasometer angesaugt und kann nochmals verwendet werden.

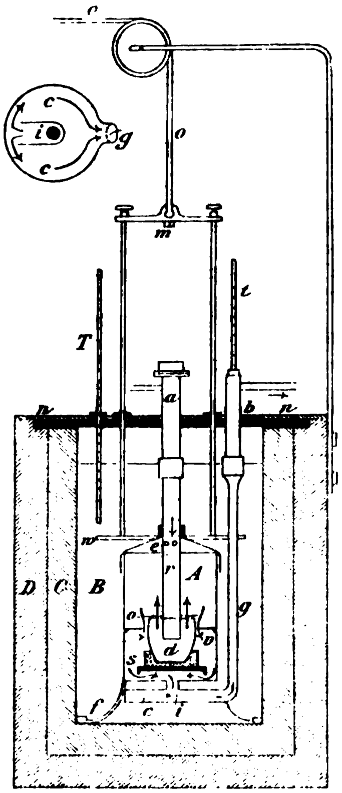


Fig. 1.

Der Raum *C* zwischen dem versilberten Kupfergefäfse *B* und dem Holzbehälter *D* ist mit Glaswolle gefüllt. Der versilberte Deckel *n* besteht aus zwei Hälften, deren eine zwei halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren *a* und *b*, eine Öffnung für das Thermometer *T* und zwei für die versilberte Rührvorrichtung *w* hat. Das Thermometer von Geissler in Bonn ist in $^1/_{20}$ Grade geteilt, so dafs man mittels Fernrohres noch 0,01° genau ablesen kann. Um die Wärmeübertragung von dem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Öffnungen im Deckel mit kleinen Elfenbeinführungen ausgesetzt; aufserdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe *w* tragen, oben in ein Elfenbeingestell *m* eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur *o* über eine von einem Messingbügel (der hier der Deutlichkeit wegen seitlich gezeichnet ist) getragene Rolle, so dafs man während eines Versuches aus kurzer Entfernung mittels eines Fernrohres die Thermometer beobachten und dabei den Rührer bewegen kann. (Ztschr. d. Ver. d. Ingenieure **30**. 44.)

4. Organische Chemie.

J. Meunier, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Schüpphaus: Über die Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol* (Ber. Chem. Ges. **17**. 2256). In dieser Abhandlung bestätigt Schüpphaus die experimentellen Thatsachen, welche der Vf. über ein isomeres Benzolhexachlorid im Jahre 1884 mitgeteilt hat (Bull. Soc. Chim. de Paris **41**. 530) mit Ausnahme der optischen Eigenschaften der Krystalle dieser Substanz. Der Vf. fand, dafs diese Krystalle kubische Form haben und isotrop sind. Vf. dagegen erklärte sie nach den Messungen von Söffing für doppelbrechend. Eine neuere Untersuchung mit einem guten Polarisationsmikroskop hat dem Vf. gezeigt, dafs die völlig reine Substanz keine Ein-

wirkung auf das polarisierte Licht ausübt, während das gewöhnliche Hexachlorid unter den gleichen Bedingungen brillante Farben zeigt. Die Chlorbestimmungen SCH.'s liefern ein um ungefähr $^2/_{1000}$ höheres Resultat, als die des Vf's. Er schliefst hieraus, dafs der Verbindung nicht die Formel $C_6H_6Cl_6$, sondern vielmehr die eines Diphenyldodekachlorids, $C_{12}H_{10}Cl_{12}$, zukommt. Hieraus würde sich auch der hohe Schmelzpunkt der Substanz erklären.

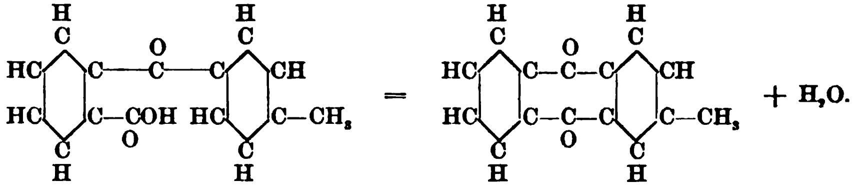
Diese letztere Bemerkung würde sich wohl nur auf den Siedepunkt anwenden lassen, denn nur hierfür existiert ein auf homologe organische Körper (mit wenigen Ausnahmen) anwendbares allgemeines Gesetz, während man dasselbe auf die Schmelzpunkte nicht ausdehnen kann, die in der aromatischen Reihe z. B. für isomere Körper eine Schmelzpunktsdifferenz bis zu 150° zeigen.

Aber abgesehen hiervon, so bleibt noch ein mit der Annahme von SCH. nicht verträgliches Faktum bestehen, indem sich das Benzol-β-Hexachlorid mit alkoholischem Kali in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorbenzol spaltet. (Bull. Par. **45**. 290—91. 20. März.)

Carl Elbs, *Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des Anthrachinons.* Die Kondensation der o-Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon (BEHR und V. DORP), resp. zu Anthrachinonsulfonsäure (LIEBERMANN), ist schon lange bekannt, dagegen wurde nie versucht, ihre Homologen in die entsprechenden Anthrachinone überzuführen. Es scheint dies nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ziemlich glatt und leicht zu gehen.

Wenn man die homologen o-Benzoylbenzoesäuren nach der Methode von FRIEDEL und CRAFTS aus Phtalsäureanhydrid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid darstellt, so gewinnt man sie gröfstenteils in Form ihrer gut krystallisierten Aluminiumsalze, welche sich direkt verarbeiten lassen. Man trägt dieselben in konzentrierte, rohe Schwefelsäure ein, worin sie sich beim Erwärmen mit braunroter Farbe leicht lösen, erhält einige Minuten auf einer Temperatur von 100—110° und giefst dann in überschüssige verdünnte Natronlauge ein, wodurch die rohen Anthrachinone als graugelbe Pulver ausfallen, welche man durch Sublimation oder Umkrystallisieren reinigt. (Erhitzt man stärker, so entstehen die entsprechenden Anthrachinonsulfonsäuren.)

Die bereits von FRIEDEL und CRAFTS dargestellte p-Toluyl-o-Benzoesäure liefert auf die Weise reines *β-Methylanthrachinon* vom Schmelzpunkte 175° nach folgender Gleichung:



Aus der noch nicht weiter untersuchten m-Xyloyl-o-Benzoesäure gewinnt man durch die gleiche Behandlung das *α-mβ-Dimethylanthrachinon* vom Schmelzpunkte 162°. Das als Ausgangsmaterial verwendete Aluminiumsalz ist nicht einheitlich, sondern enthält mindestens zwei stellungsisomere Säuren; trotzdem ist das gewonnene Dimethylanthrachinon ganz rein, was sich daraus erklärt, dafs von den drei möglichen m-Xyloyl-o-Benzoesäuren nur die eine sich nicht zu einem Anthrachinon kondensieren kann, während die beiden anderen das nämliche Dimethylanthrachinon liefern.

Das Chinon aus der p-Cymol-o-Benzoesäure wurde noch nicht völlig rein erhalten; die beiden möglichen, stellungsisomeren Säuren können nur ein Kondensationsprodukt geben, ein *α-Methyl-α-Propylanthrachinon*, und mufs deshalb die hartnäckig anhaftende Verunreinigung von einer Nebenreaktion herrühren.

Ausführliche Angaben über eine Reihe homologer Benzoyl-o-Benzoesäuren und ihre Kondensationsprodukte werden den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden. (Journ. prakt. Chem. **33**. 318—20. Ende März. Freiburg i. B.)

D. B. Dott, *Die Löslichkeit des Salicins.*

1 Tl. Salicin löst sich bei	0°	in	34,74 Tln.	Wasser
	6°	in	31,76	„
	11°	in	29,40	„
	15°	in	28,10	„
	29°	in	21,00	„
	48°	in	11,50	„
	56°	in	9,01	„

1 Tl. Salicin löst sich bei	59°	in	7,66 Tln. Wasser
	65,5°	in	6,90 „
	75°	in	3,82 „
	82,5°	in	2,12 „
	88°	in	1,31 „
	90°	in	1,25 „
	95°	in	1,17 „
	102°	in	0,68 „

(**Pharm.** Journ. **3.** 621—622.)

Victor C. Vaughan, *Ein Ptomaïn aus giftigem Käse.* Hierüber wurde bereits durch eine kurze Notiz berichtet (S. 70). Folgende ausführlichere Mitteilung liegt jetzt vor.

Im Jahre 1883—84 wurden dem Gesundheitsamte im Staate Michigan Anzeige von einer plötzlichen und heftigen Erkrankung von ca. 300 Personen infolge des Genusses von Käse gemacht; ein lätaler Ausgang war nicht zu beklagen. Die Erkrankungsfälle waren durch zwölf Käse verursacht worden, von denen neun in ein und derselben, die übrigen in drei verschiedenen Meiereien fabriziert waren. Der Vf. hat sich von allen diesen Käsen Proben verschafft. Dieselben waren vollkommen vorschriftsmäſsig gemacht und an ihnen nichts Auffälliges durch Geruch oder Geschmack zu bemerken; jedoch zeigten sich auf der frischen Schnittfläche zahlreiche Tröpfchen einer schwach opaleszierenden Flüssigkeit, die blaues Lackmuspapier sofort intensiv rötete. Obgleich ein Mensch an den Käsen nichts Besonderes am Geruche bemerken konnte, so wuſste doch ein Hund sowohl wie eine Katze sehr sicher den guten Käse vom giftigen zu unterscheiden. Legte man den Tieren beide vor, so suchten sie sich stets den guten aus, ohne jedoch den giftigen, wenn man ihnen denselben allein vorlegte, und sie hungrig waren, zu verschmähen.

Fütterungsversuche an Hunden und Katzen hatten keinen Erfolg; eine Katze, die Vf. sieben Tage lang bei giftigem Käse und Wasser hungern lieſs, zeigte, obgleich sie von dem Käse gefressen hatte, durchaus nichts Abweichendes von der Norm, weder während, noch nach Ablauf dieser sieben Tage. Die sorgfältigste Sektion ergab durchaus nichts, nicht einmal die Magenschleimhaut schien angegriffen zu sein. Aus dem, was man bis jetzt über das Gift weiſs, hat Vf. die Überzeugung gewinnen können, daſs es in reichlichen Dosen bei niederen Tieren eine Einwirkung zeigen wird.

Eine mikroskopische Untersuchung lieſs in den oben erwähnten opaleszenten Tropfen zahlreiche Mikrococcen erkennen; Impfversuche an Kaninchen ergaben negative Resultate.

Es ist dem Vf. nach vielen Versuchen gelungen, aus dem Käse eine giftige Substanz zu isolieren. Zunächst konnte er konstatieren, daſs eine durch Extrahieren mit Alkohol und nachherigem Verdunsten des Auszuges bei niederer Temperatur erhaltene Substanz bei ihm selbst Trockenheit im Halse, Nausea und Diarrhöe hervorrief; er schloſs daraus, daſs das Gift chemischer Natur sein muſste, und nicht lebende Organismen. Darauf stellte er fest, daſs der wässerige Auszug des Käses das Gift enthielt; verdunstete man jedoch den Wasserauszug auf dem Wasserbade, so war der Rückstand nicht giftig, mithin das Gift flüchtig bei oder unter 100° C.

Den Wasserauszug, der stark sauer war, versetzte Vf. mit Natronlauge im Überschusse und extrahierte mit Äther, den Ätherauszug lieſs er in der Kälte verdunsten, löste den Rückstand in Wasser, extrahierte wieder mit Äther und brachte diesen letzten Ätherauszug einige Stunden ins Vakuum über Schwefelsäure, worauf sich nadelförmige Krystalle ausschieden. Diese Krystalle (die man mit unbewaffnetem Auge erkennen konnte), riefen auf der Zungenspitze eine scharfe, brennende Empfindung hervor, es folgte bald Trockenheit im Halse, das Gefühl des Zusammengeschnürtseins und Übelkeit. Ein Tropfen Flüssigkeit von zerflossenen Krystallen verursachte auſser den eben erwähnten Symptomen diarrhöeische Ausleerungen. Vf. wiederholte mehrere Male diese Versuche, und zwar nicht allein an sich selbst, sondern auch an drei von seinen Schülern, die sich in bereitwilliger Weise zu diesem Experimente hergaben.

Vf. hat dieser Substanz den Namen *Tyrotoxicon* (Käsegift) gegeben. Sie giebt mit Ferricyankalium und Eisenchlorid Berlinerblau, ferner reduziert sie Jodsäure. Die Fällungsmittel der Alkaloide wirken auf das Tyrotoxicon nicht ein. Um die Krystalle gut zu erhalten, muſs man zuletzt mit reinem Äther extrahieren, da sonst Verunreinigungen am Gifte haften bleiben und die Krystallisation stören. Die Krystalle haben einen stechenden Geruch, an alten Käse erinnernd, und es mag erwähnt werden, daſs dieser Geruch nach Husemann und Boehm auch in giftiger Wurst vorkommt. Läſst man die Krystalle bei gewöhnlicher Zimmertemperatur offen an der Luft stehen, so zersetzen sie sich unter Bildung einer zurückbleibenden organischen Säure, deren Zusammensetzung Vf. nicht ermitteln konnte. Auf dem Wasserbade verflüchtigt sich das Tyrotoxicon rasch unter Entwicklung von Stoffen, welche die charakteristische Trockenheit im Halse und

das Gefühl des Zusammengeschnürtseins hervorrufen; das Tyrotoxicon ist leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol.

Aus 16 kg von einem Käse erhielt Vf. ca. 0,5 g Tyrotoxicon, von einem anderen Käse hingegen bekam er aus derselben Quantität kaum 0,1 g; übrigens glaubt Vf. nicht, dafs er sämtliches Gift aus dem Käse extrahiert habe. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 146—49. Univers. Michigan.)

Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M., *Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen.* Das Verfahren beruht auf der Einwirkung bis jetzt noch nicht isolierter Kondensationsprodukte, welche aus Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Salzsäure entstehen, auf aromatische Amidokörper. Dieselben bilden sich allgemein, wenn Amidokörper mit einem mit Salzsäuregas gesättigten Gemische von Ketonen und Aldehyden behandelt werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Chinolinderivate sind im Pyridinkerne in γ-Stellung substituierte Chinoline.

Chinaldin wird z. B. aus Anilin, Aceton und Aldehyd in folgender Weise gewonnen. Man mischt Aceton und Paraldehyd im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte, leitet in das Gemisch in der Kälte Salzsäuregas ein und bringt es zu einer Lösung der molekularen Menge Anilins in konzentrierter Salzsäure. Das Ganze erhitzt man mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Alkalisieren fällt ein Basengemenge aus, welches neben unangegriffenem Anilin der Hauptmenge nach aus einer Chinolinbase besteht. Durch Rektifizieren wird die bei 264° siedende tertiäre Base isoliert. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige farblose Base hat die Formel $C_{11}H_{11}N$, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine bei 240° schmelzende und in glänzenden Blättchen krystallisierende *Lepidincarbonsäure*, $C_9H_5N\langle{}^{CH_3}_{COOH}$, und giebt sich demnach als ein im Pyridin dimethyliertes Chinolin zu erkennen.

Die Reaktion der Basenbildung entspricht der Gleichung:

$$CH_3CHO + CH_3COCH_3 + C_6H_5NH_2HCl = C_{11}H_{11}NHCl + 2H_2O + H_2.$$

Aus Formaldehyd, Aceton und Anilin entsteht γ-Methylchinolin, eine bei 255° siedende tertiäre Chinolinbase, identisch mit dem bisher nur aus Chinaalkaloiden dargestellten *Cincholepidin.*

Nach den Untersuchungen von CLAISEN (Ber. Chem. Ges. **14**. **16**. und **17**.), sowie von SCHMIDT (Ber. Chem. Ges. **13**. und **14**.) bilden sich stets, wenn Aldehyde mit Ketonen der Formel CH_3COR unter dem Einflusse kondensierender Mittel reagieren, Ketone zufolge der Gleichung:

$$RCHO + CH_3COR = RCH{-}CH{-}COR + H_2O.$$

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs diese Ketone von ungesättigten Säuren die Basenbildung veranlassen. Die Isolierung dieser Ketone aus dem Kondensationsprodukte ist zur Synthese der Chinolinbasen nicht erforderlich. (D. P. Nr. 35133. Chem. Ind. **9**. 120—21.)

Alexander Krakau, *Über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Cinchonin und einige andere Chinaalkaloide.* Der Vf. giebt zunächst einen historischen Überblick auf die von anderen Autoren über diesen Gegenstand bereits früher publizierten Arbeiten, und geht dann zur Mitteilung seiner eigenen Versuche über, welche wir hier auszugsweise wiedergeben.

Ein inniges Gemenge von 20 g Alkaloid und 120 g reinem Ätznatron (von ungefähr 15 p. c. Wassergehalt, das Konstitutionswasser abgerechnet), wurden in einem Kolben zuerst im Wasserbade auf 80—90°, und dann in einem Metallbade auf 200—210° erhitzt und hierauf überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Die Überhitzung geschah durch Leiten des Dampfes durch eine glühende Platinröhre. Hierbei steigt die Temperatur schnell auf 200—220°, während der Dampf sich zunächst verdichtet. Bald aber streicht dieser durch die geschmolzene Masse hindurch, es treten ölige Tropfen auf, welche von dem Wasserdampfe in einen vorgelegten Kühler übergeführt werden. Später destilliert das Öl in einem breiten gelblichen Strome über, und gleichzeitig verdickt sich die Masse im Gefäfs unter Aufblähung. Schon nach einer halben Stunde vermindert sich die Menge des Öles, und die Bildung desselben hört nach zwei Stunden gänzlich auf. Der Inhalt des Kolbens wurde dann in ein grofses, auf 200° erhitztes Probierrohr gegossen, worin er sich in eine untere Schicht von Ätznatron und in eine obere braunschwarze Schicht trennte, welche die organische Substanz, die im überhitzten Wasserdampfe nicht flüchtig war, enthielt. Auf diese Weise wurden allmählich 500 g Cinchonin der Einwirkung von Ätznatron unterworfen.

Der ölige Teil des Rückstandes wurde fraktioniert und die Destillation zuerst bei

100° mittels Wasserdampf ausgeführt. Hierbei ging ein farbloses, optisch inaktives Öl über. Der bei dieser Temperatur nicht flüchtige Teil des öligen Produktes stellte ein sehr dickflüssiges, schweres Öl dar, welches mit Äther ausgezogen wurde. Aus der ätherischen Lösung schieden sich nach längerem Stehen dünne, prismatische, zum Teil zu Sternchen vereinigte Krystalle aus, jedoch in so unbeträchtlicher Menge, dafs es unmöglich war, dieselben näher zu untersuchen. Die hiervon geschiedene ätherische Lösung war stark rechtsdrehend; sie hinterliefs beim Verdampfen im Vakuum über Schwefelsäure ein sehr dickflüssiges Öl, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Was das mit den Wasserdämpfen flüchtige Öl anbetrifft, so ging eine grofse Menge desselben beim Rektifizieren zwischen 240—265° über, woraus man schliefsen konnte, dafs es ein Gemenge war, welches aufser Lepidin wohl keine höheren Homologen des Chinolins enthält. Zur Trennung der im Gemische enthaltenen Basen benutzte der Vf. die verschiedene Löslichkeit ihrer Disulfate in starkem Alkohol und erhielt auf diese Weise rosa gefärbte Krystalle von reinem Lepidindisulfat, welche nach nochmaliger Reinigung mittels Tierkohle ohne Änderung ihrer Zusammensetzung und ihres Schmelzpunktes (228 bis 229°) farblos erschienen. Hieraus wurde durch Kali das freie Lepidin, $C_{10}H_9N$, abgeschieden; spez. Gewicht 1,0995 bei 0° und 1,0862 bei 20°.

Der Vf. stellte damit das Disulfat, das Dichromat, das Pikrat, das Chloroplatinat und das Chloraurat her.

In der rotbraunen Mutterlauge, aus der sich die Krystalle des rohen Lepidindisulfates abgeschieden hatten, wurden bei weiterer Verarbeitung Krystalle von Chinolindisulfat erhalten, aus denen der Vf. reines Chinolin, C_9H_7N, gewann. (Bull. de l'Acad. impér. des sciences de St. Pétersbourg **30**. 331—42. Febr. St. Petersburg.)

J. Biel, *Studien über die Eiweifsstoffe des Kumys und des Kefirs.* Forts. v. **85**. 494. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25**. 161—67.)

Georg Kassner, *Beobachtungen über den Kautschukgehalt von Asclepias Cornuti Decaisne.* Diese unter dem Namen syrische Seidenpflanze bekannte Asclepias giebt einen Milchsaft, welcher 6 p. c. Kautschuk enthält. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 97—193. Ende Februar. Breslau, pharm. Inst.)

Francis Watts, *Über das Öl der Limonienblätter.* Das Öl, welches durch Destillation der Limonienblätter (Citrus limetta) im Dampfstrome übergeht, enthält ein Citren, $C_{10}H_{16}$, welches bei 178—179° siedet, und Methylnonylketon. Es scheint ferner ein Terpinol zu enthalten. (Chem. N. **53**. 107. 26. [18.] Febr. London, Chem. Soc.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

R. H. Chittenden und **Herbert E. Smith,** *Über die diastatische Wirkung des Speichels und deren Modifikation durch verschiedene Bedingungen.* (Schlufs von S. 314). Der Vf. stellt die Resultate seiner Untersuchungen folgendermafsen zusammen.

1. Die diastatische Wirkung des Speichels kann zur Bestimmung des in ihm enthaltenen Fermentes dienen, wenn die Verdünnung des Speichels in dem Gemenge 1 : 50 oder 1 : 100 ist. Die Verdünnungsgrenze, bis zu welcher eine diastatische Wirkung unter Bildung reduzierender Körper noch stattfindet, ist 1 : 2000 bis 3000.

2. Die diastatische Wirkung des neutralisierten Speichels ist gröfser, als die des normalen alkalischen. Die Differenz wird besonders merklich, wenn sie 1 : 50 oder 100 ist, und steht anscheinend aufser allem Verhältnisse zu dem Grade der Alkalinität.

3. Natriumcarbonat verzögert die diastatische Wirkung des Ptyalins im Verhältnisse zu der Menge, in welchem es zugesetzt wird. Der Prozentgehalt des alkalischen Carbonates, welcher die diastatische Wirkung aufhebt, kann übrigens nur für bestimmte Mischungen und nicht im allgemeinen angegeben werden, da er von der Verdünnung des Speichels und der prozentischen Umwandlung der Proteïnsubstanzen abhängt.

4. Die zerstörende Wirkung des Natriumcarbonates wird durch die Verdünnung des Speichels modifiziert. Sie ist um so gröfser, je stärker die Flüssigkeit verdünnt ist. Dieses Resultat ist nicht blofs die Folge der Verdünnung, sondern ohne Zweifel auch der Verminderung des Proteïngehaltes.

5. Neutrale Peptone begünstigen die diastatische Wirkung des neutralen Speichels.

6. Die Gegenwart kleiner Mengen neutraler Peptone erhöht die diastatische Wirkung des normalen alkalischen Speichels über die Wirkung des neutralisierten; dies rührt ohne Zweifel daher, dafs das Alkali mit der Proteïnsubstanz eine lose Verbindung eingeht, wodurch die Wirkung des Fermentes direkt gesteigert wird. Aus eben diesem Grunde wird

die verzögernde Wirkung des Natriumcarbonates durch Peptone vermindert. Der Peptongehalt mufs aber, um dies zu bewirken, proportional mit dem Prozentgehalte an Alkalicarbonat sein.

7. Peptone scheinen die zerstörende Wirkung einer verdünnten Natriumcarbonatlösung auf das Ptyalin des Speichels zu verhüten, wohl ebenfalls infolge der Bildung einer Alkaliproteïnverbindung.

8. Speichel, dessen Proteïnsubstanz durch Säure gesättigt ist, scheint eine gröfsere verdauende Wirkung zu üben, als der blofs neutralisierte, aufser wenn das so gebildete Acidproteïn über einen gewissen Prozentgehalt hinabsteigt. Kleine Mengen von mit Säure gesättigtem Pepton erhöhen die diastatische Wirkung des neutralisierten Speichels ebenfalls auf einen gewissen Punkt. Übersteigt der Prozentgehalt des Acidproteïns eine gewisse Grenze, so wird dadurch die diastatische Wirkung wieder vermindert.

9. Der verzögernde Einflufs des Acidproteïns steht aufser Verhältnis zu seiner destruktiven Wirkung. Grofse Mengen desselben können übrigens eine nahezu vollständige Zerstörung des Fermentes bewirken.

10. Die günstigste Bedingung für die diastatische Einwirkung des Ptyalins scheint ein neutraler Zustand der Flüssigkeit, verbunden mit der Gegenwart von mehr oder weniger Proteïnsubstanz zu sein. Der Zusatz einer sehr kleinen Menge von Chlorwasserstoffsäure zu einer verdünnten Speichellösung, wodurch eine geringe Menge Acidproteïn gebildet wird, scheint übrigens die Wirkung unter solchen Umständen noch zu erhöhen.

11. 0,003 p. c. freie Salzsäure hebt die Wirkung des Speichels auf Stärkemehl fast vollständig auf. Je gröfser der Gehalt an gesättigten Proteïnen ist, desto gröfser ist die verzögernde Wirkung der freien Säure.

12. Proteïnsubstanz wirkt auf die Aktivität des diastatischen Fermentes nicht blofs durch ihre Verbindung mit Säuren und Alkalien, sondern wahrscheinlich auch durch direkte Steigerung der Fermentwirkung ein. (Chem. News **53.** 173—75. 9. April.)

Hans Thierfelder, *Über die Bildung von Glykuronsäure beim Hungertiere.* Es ist durch zahlreiche Versuche festgestellt, dafs Leber und Muskeln auch bei reiner Fleischkost reichen Gehalt an Glykogen zeigen, sowie dafs der Verlust an Glykogen, den diese Organe während des Hungers erleiden, durch ausschliefsliche Zufuhr von Eiweifs wieder ersetzt zu werden vermag. Die Möglichkeit der Bildung von Kohlehydrat aus von aufsen eingeführtem Albumin ist somit erwiesen. Dagegen scheinen die Ansichten darüber geteilt, ob das im Hungerzustande oder bei unzureichender Ernährung zerfallende Körpereiweifs Kohlehydrat bildet oder nicht. Diese Frage wird sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, im Harn von Tieren, die durch längeres Hungern ihren Kohlehydratgehalt eingebüfst haben, und denen während der Dauer des Experimentes keinerlei Nahrung zugeführt wird, Kohlehydrat oder charakteristische Zerfallsprodukte desselben nachzuweisen.

In der Glykuronsäure hat man eine Kohlehydratsäure kennen gelernt, die wegen ihrer nahen Beziehungen zum Traubenzucker wohl mit Recht als ein Oxydationsprodukt desselben angesehen wird. Sie erscheint nach Eingabe der verschiedensten Substanzen, Chloralhydrat, Campher, tertiäre Alkohole u. v. a., in gepaarter Verbindung im Harn. Ihr Auftreten im Urin von Tieren, die durch anhaltendes Hungern glykogenfrei gemacht sind, würde beweisen, dafs die Bildung von Kohlehydrat ein mit dem Zerfalle von Körpereiweifs verbundener Prozefs sei. Auf solche Überlegung hin angestellte Untersuchungen teilt Vf. mit.

Die Versuche wurden mit Ausnahme von einem, zu dem ein Hund benutzt wurde, an Kaninchen angestellt. Die vorbereitende Hungerzeit dauerte für die Kaninchen fünf oder sechs volle Tage. Nach Luchsinger schwindet das Muskelglykogen dieser Tiere schon in den ersten Tagen des Hungers; vom Leberglykogen giebt Külz an, dafs für sorgfältig ausgewählte kräftige Tiere eine Karenzzeit von sechs Tagen erforderlich sei, um die Leber bis auf Spuren frei zu machen. Nach fünf Tagen fand er noch in maximo 0,275 g Glykogen.

In anbetracht der differenten Substanzen, die Vf. verfütterte, schien ein sechstägiges Fasten nicht in allen Fällen geraten. Die Stoffe, mit denen experimentiert wurde, waren Chloralhydrat und tertiärer Amylalkohol, von denen feststeht, dafs sie im Harn normaler Kaninchen als gepaarte Glykuronsäuren ausgeschieden werden. Die Fähigkeit des Harns, die Polarisationsebene nach links abzulenken, sowie nach dem Kochen mit Säuren alkalische Kupferlösung in der Wärme in schöner Weise zu reduzieren, diente als Beweis für die stattgefundene Vereinigung; eine Isolierung der gepaarten Säure schien unnötig.

Die Versuche mit Chloralhydrat, als auch mit tertiärem Amylalkohol ergaben nun ausnahmslos das erwartete Resultat, und es ergiebt sich hieraus, dafs glykogenfreie Hungertiere Kohlehydrat bilden, für das als Quelle nur das Eiweifs des Körpers in Anspruch genommen werden kann. In Übereinstimmung hiermit steht die Thatsache, dafs

auch bei lange anhaltendem Hunger der Kohlehydratgehalt des Blutes nicht herabgesetzt **wird**. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 163—69.)

Fr. Hofmeister, *Über Resorption und Assimilation von Nährstoffen*. Zweite Mitteilung. (Vergl. **85**. 247). Nachdem der Vf. in seiner früheren Arbeit nachgewiesen, daſs die Resorption und der Transport des Peptons mit Hilfe der Lymphzellen der Darmschleimhaut erfolgt, hat er jetzt die Verbreitung des Lymphgewebes im Darme studiert. (Arch. f. exper. Pathol. **20**. 291; Med. Centralbl. **24**. 211—12.)

Henneberg und **Stohmann**, *Über die Verdaulichkeit der Cellulose*. Die Vff. halten gegenüber von Tappeiner ihre früher vertretene Ansicht aufrecht, daſs die Cellulose ein nicht zu unterschätzendes Nahrungsmittel bilde und vom Rinde in der That in groſsen Mengen verdaut werde. Nach Tappeiner ist der Nährwert der Cellulose gleich Null, da dieselbe im Oganismus nicht gleich den Kohlehydraten verdaut, sondern nur durch Gärungsprozesse zersetzt werde. Diese Gärungsprozesse würden durch Bakterien hervorgerufen. Die Produkte der Gärung sollten entweder gasförmig entweichen, wie Kohlensäure, Sumpfgas und Wassertoff, oder mit den festen und flüssigen Entleerungen ausgeschieden werden, wie Buttersäure und Essigsäure. Die Vff. halten es dagegen für die Zwecke der Ernährung von Tieren für gleichgiltig, ob die Lösung der Cellulose durch die Wirkung von nicht geformten Fermenten oder durch die Wirkung organisierter Fermente, wie der Bakterien, erfolgt, wenn nur die Gärungsprodukte vom Organismus verbraucht werden. Auf grund der Tappeiner'schen Versuche über die Gärung der Cellulose geben die Vff. folgende Übersicht über die gewonnenen Produkte: 100 g Cellulose liefern unter Aufnahme von 5,82 g Wasser: 33,63 g Kohlensäure, 4,70 g Sumpfgas, 0,35 g Wasserstoff, 33,51 g Essigsäure, 33,63 g Buttersäure. In Summa 105,82 g Gärungsprodukte.

Kohlensäure und Wasserstoff gehen dem Organismus verloren, vom Sumpfgas wird dasselbe angenommen, doch ist diese Frage noch nicht entschieden. Essigsäure und Buttersäure dagegen kommen nach den Versuchen der Vff. dem Organismus fast vollständig zu gute. Der in der Cellulose aufgespeicherte Vorrat an Spannkraft läſst sich nun durch ihren experimentell ermittelten Wärmewert ausdrücken. Dieser ist genau ermittelt; ebenso sind die Wärmewerte der Gärungsprodukte bekannt. Der Wärmewert des Gärungsprozesses beträgt für 100 g Cellulose = 414 600 cal.

Unter der Annahme, daſs das Sumpfgas dem Organismus in der That völlig verloren gehe, würde der Nährwert der Cellulose um den Wärmewert des Sumpfgases (414 600 um 62 717), also in runder Summe um etwa 15 p. c. des Gesamtwertes, zu verringern sein. Trotz dieser Verringerung bleibt dann die Cellulose ein Nährstoff von hoher Bedeutung; 260 Tle. derselben sind unter diesen Umständen 100 Tln. Fett gleichwertig. — Zum Schlusse sprechen die Verff. die Ansicht aus, der Prozeſs möge im Organismus wohl noch wesentlich anders verlaufen, als sich bei den künstlichen Gärungsversuchen von Tappeiner herausstellt. Es entstehe möglicher Weise zwischen der unlöslichen Cellulose und den Gärungsprodukten ein Zwischenprodukt — vielleicht in Gestalt einer löslichen Cellulose nach Art der Maltose gegenüber dem unlöslichen Stärkemehl. Würde nun ein Teil dieser löslichen Cellulose direkt zur Resorption gelangen, so würde selbstverständlich der Nährwert der Cellulose noch gröſser werden. (Ztschr. f. Biol. **21**. 4; Ntf. u. Arch. Pharm. [3.] **24**. 135.)

Ch. Bouchard, *Über die Gifte, welche normal im Organismus existieren, und insbesondere über die Giftigkeit des Harns*. Die chemischen Bestandteile des tierischen Organismus, die nützlichen so gut wie die unentbehrlichen, können schädlich wirken, sobald sie in abnormer Menge auftreten. So können der Sauerstoff, das Wasser und das Chlornatrium tödlich werden, wenn sie im Überschuſs aufgenommen werden, und das Chlornatrium wird zu einem tödlich wirkenden Gift, wenn es 0,18 g per Kilogramm beträgt. Der Körper des Menschen und der Tiere wird beständig von Giften durchströmt, welche verschiedenen Quellen entstammen und entweder von auſsen eingeführt sind oder im Körper selbst entstehen. Dennoch vergiftet sich der Körper im normalen Zustande nicht, denn er ist vor dieser stets drohenden Intoxikation durch drei Umstände geschützt. 1. Die Oxydationen innerhalb des Organismus, welche gewisse Gifte zerstören. 2. Die Leber, welche andere zurückhält und zerstört, und 3. die Abführungskanäle, durch welche der gröſste Teil abgeschieden wird. Man kann den Grad der Giftigkeit dieser Substanzen physiologisch bestimmen, wenn man auf dem Wege des Experimentes die Giftigkeit der Sekrete bestimmt, welche durch die in einer gewissen Zeit durch jene Sekretionsorgane abgeschiedenen Substanz getötet werden. Der Vff. bezeichnet mit dem Namen *Toxie* oder *Gifteinheit* diejenige Menge, welche nötig ist, um 1 kg lebender Substanz zu töten. Der Vf. hat zu solchen Versuchen immer Kaninchen benutzt und die zu prüfende Substanz innerhalb nahezu gleicher Zeiträume in das venöse Blut gespritzt. Jenachdem die in einer gegebenen Zeit ausgeschiedenen Gifteinheiten durch die Galle, durch den Darm,

durch die Haut oder durch die Nieren ausgeschieden wurden, unterscheidet er dieselben als *Choletoxie, Coprotoxie, Dermatoxie* und *Urotoxie*. Nur die durch die Lunge ausgeschiedene Gifteinheit, die *Pneumotoxie* läfst sich auf diese Weise nicht bestimmen.

Der Vf. beschäftigt sich zunächst mit der Giftigkeit des Harns. Dieselbe wurde von jeher als existent angenommen, ist aber erst seit etwa fünf Jahren bewiesen worden. Zuerst hat man die Giftigkeit gewisser aus dem Urin abgeschiedener Substanzen konstatiert, und dann wurde durch Feltz und Ritter im Jahre 1881 die Giftigkeit des Harns selbst mittels Injektion in das venöse Blut dargethan. Der Vf. hat nach derselben Methode im Jahre 1883 die hierbei auftretenden Intoxikationserscheinungen studiert. Nach der Injektion von 10—15 ccm normalem Harn erfolgt eine Kontraktion der Pupille, welche sich schliefslich fast bis zu einem Punkte zusammenzieht; bald tritt eine Beschleunigung der Atmungsbewegungen und eine Verkleinerung ihrer Amplitude ein. Weiterhin folgt Schlafsucht, Vermehrung der Harnsekretion und gesteigerte Häufigkeit derselben. Die Temperatur des Körpers sinkt durch Verminderung der Wärmeerzeugung, und zwar in einem solchen Grade, dafs darin mitunter die Ursache des Todes erblickt werden kann. Die Menge des Harn, welche nötig ist, 1 kg lebender Substanz zu töten, ist im normalen Zustande aufserordentlich verschieden. Je verdünnter er ist, desto weniger giftig wirkt er und kann sogar weniger giftig werden, als das destillierte Wasser. Im Mittel wird eine Urotoxie durch 45 ccm normalen Menschenharn repräsentiert. Demnach tötet der Harn nicht durch eine mechanische Wirkung und auch nicht durch eine physiologische Wirkung auf das Blut, er tötet nur durch die Substanzen, welche er gelöst enthält. Durch diese Bestimmung der Urotoxie konnte der Koeffizient desselben beim Menschen, d. h. die Menge von Urotoxie festgestellt werden, welche durch die Gewichtseinheit lebender Substanz in der Zeiteinheit abgesondert und ausgeschieden wird. Ein gesunder Erwachsener läfst in 24 Stunden für jedes Kilogramm seines Körpergewichts eine Menge Harngift, welche fähig ist, 465 g lebender Substanz zu töten. Der Urotoxiekoeffizient ist demnach 0,465. Hieraus berechnet sich, dafs der Mensch in zwei Tagen und vier Stunden soviel Harn ausscheidet, als nötig ist, ihn selbst zu vergiften. Im gesunden Zustande ist der *Urotoxiekoeffizient* fast unveränderlich, sehr veränderlich aber in Krankheiten. Er kann über zwei ansteigen und bis 0,1 herabsinken.

Es bleibt nun noch übrig, die Variationen zu bestimmen, welche in der Qualität und Quantität des Harngiftes durch verschiedene Umstände, z. B. Gehirn- und Muskelthätigkeit, Schlaf, Ernährungsverhältnisse etc. veranlafst werden, und die Substanzen festzustellen, von denen die Giftigkeit abhängt.

In einer zweiten Arbeit beschäftigt sich der Vf. zunächst mit den Variationen in der Giftigkeit des Harns während des Wachens und während des Schlafes. (C. r. **102**. 669 bis 671. [22.*] März und 727—29. [29.*] März.)

Theodor Weyl, *Ein neues Peptonpräparat [Casein-(Milch-)Pepton]*. Das Pepton wird nicht, wie die gebräuchlichen Peptonpräparate, aus Fleisch, sondern aus Milchcaseïn hergestellt. (Genaueres über die Darstellung des Peptons D. R. P. 29714). Es wird in Gestalt eines nahezu weifsen Pulvers erhalten, dafs sich leicht schon in kaltem Wasser auflöst. Um den schlechten Geschmack, welcher dem reinen Pepton anhaftet, zu verdecken, wird das Caseïnpepton mit Fleischextrakt versetzt. In wie weit sich das neue Präparat von den Präparaten von Kochs und Kemmerich unterscheidet, zeigt die nachstehende Analysenzusammenstellung:

	Kochs	Kemmerich	Weyl-Merck (neues Präparat)
Wasser	40,44	33,4	3,87
Salze	6,76	7,3	12,69
Organische Stoffe	53,04	59,26	83,44
Stickstoff in organischen Stoffen	?	19,3	12,59
Eiweifs	1,26	10,08 (Eiweifs und Hemialbumose zusammen)	Spuren (Eiweifs und Hemialbumose zusammen)
Hemialbumose oder ähnl. Zwischenprodukte	14,8		
Pepton	12,68	37,30	68,44
Organ. Stoffe, excl. Eiweifs und Pepton	24,3	12,0	15,0

Das neue Pepton, ca. 5 g, soll in einem Teller Bouillon aufgelöst genommen werden. Auch kann dasselbe unmöglich Leimpepton enthalten, weil zu seiner Darstellung nur Substanzen benutzt werden, welche, wie Milch und Fleischextrakt, frei von Leim sind und bei der weiteren chemischen Behandlung niemals Leim produzieren können. (Berl. klin. Wochenschr. **23**. 236—38.)

Berendes, *Pharmazie bei den alten Kulturvölkern.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 109—27 und Forts. Goslar am Harz.)

O. Liebreich, *Über das Lanolin, eine neue Salbengrundlage.* (Berl. klin. Wochenschr. 1885. Nr. 47; C.-Bl. 1886. 47.)

7. Analytische Chemie.

L. Jolly, *Die Fehling'sche Lösung als Reagens zur Prüfung des Harns.* Je nach den relativen Mengen dieser Lösung und des zu untersuchenden Harns kann man im letzteren damit die Gegenwart von Peptonen, von überschüssiger Harnsäure, von überschüssiger Phosphorsäure und von Glykose nachweisen.

1. Man bringt in eine Proberöhre 1 ccm FEHLING'sche Lösung und 8—10 ccm Harn, das Gemenge trübt sich beim Schütteln und erscheint blau. Die Trübung kann aus einem Gemenge von Kalk, von Calciumphosphat oder Kupferphosphat bestehen. Ohne die Klärung abzuwarten, erhitzt man bis zum beginnenden Sieden.

a. Die Flüssigkeit bleibt blau; kein besonderes Anzeichen.

b. Die Flüssigkeit wird entfärbt unter Entstehung eines blafsgelben, flockigen, in der Flüssigkeit schwimmenden Niederschlages von bernsteingelber Farbe; Peptone.

c. Die Flüssigkeit wird orangerot. Nach kurzer Ruhe setzt sich der Niederschlag ab und hat eine orangerote Färbung: Glykose.

2. In eine Probierröhre bringt man gleiche Teile FEHLING'sche Lösung und Harn. Nach dem Schütteln wird die mehr oder weniger trübe Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

a. Die Flüssigkeit ändert ihre Farbe wenig. Man läfst einige Minuten absetzen.

b. Die Flüssigkeit klärt sich und erscheint blau: der Harn enthält wenig Harnsäure. Der abgesetzte Niederschlag ist bläulichgrau.

c. Die geklärte Flüssigkeit ist grün; der Harn enthält überschüssige Harnsäure oder harnsaure Salze. Der abgesetzte Niederschlag ist grünlichgrau. Er ist mehr oder weniger reichlich. In letzterem Falle ist der Harn arm an Phosphorsäure; im ersteren dagegen sehr reich an Phosphorsäure.

d. Die Flüssigkeit wird orange und erscheint nach dem Klären braun; die Farbe des Niederschlages geht allmählich in Rot über: Glykose.

Mit gleichen Teilen FEHLING'scher Lösung und Harn lassen sich die Peptone nicht nachweisen. Die geringste Reduktion des Kupfers ist also ein Beweis für die Gegenwart von Glykose. Ein Harn, welcher nicht mehr als 3—4 g Zucker im Liter enthält, giebt immer noch unter dieser Bedingung eine sehr wahrnehmbare Reaktion.

3. In einem Probierröhrchen mischt man unter Schütteln 1 ccm Harn und 4—5 ccm FEHLING'scher Lösung und erhitzt zum Sieden.

a. Ändert die Lösung ihre Farbe nicht, so liegt darin kein besonderes Anzeichen.

b. Die Flüssigkeit wird zuerst erdiggelb, dann grünlich und zuletzt lebhaft rot: Glykose.

Die verschiedenen Färbungen rühren von dem mehr oder weniger grofsen Gehalte des Harns an Zucker her, und je nachdem die Kupferlösung unvollständig oder vollständig reduziert wird, ist der Niederschlag mehr oder weniger rot. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13.** 388—90. 1. April.)

F. A. Flückiger, *Über die Strychninreaktion.* Die prächtige Färbung, welche beim Zusammenbringen von Strychnin mit konzentrierter Schwefelsäure und einem kräftigen Oxydationsmittel eintritt, und welche allgemein zur Erkennung jenes Alkaloids benutzt wird, wird nach dem Vf. am besten in folgender Weise ausgeführt:

0,010 g (1 cg) rotes Kaliumchromat wird in 5 ccm Wasser aufgelöst und mit 15 g (8,15 ccm) Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. bei 15° gemischt. Man hat also 1 Tl. CrO_3 in 2941 Tln. Schwefelsäure; würde man, was auch befriedigende Resultate giebt, das gelbe Chromat nehmen, so hätte man das Verhältnis 1:3861. Dieser leicht herzustellenden, nicht lange vorrätig zu haltenden (da allmählich Reduktion zu Chromsulfat eintritt) Säure bedient man sich nach der Abkühlung in verschiedener Weise je nach Umständen. Eine feste, auf Strychnin zu prüfende Substanz befeuchtet man nur eben mit einem Tropfen der chromhaltigen Säure, oder man streut das mutmafsliche Strychnin oder sein Salz auf die Säure, welche auf Porzellan ausgebreitet oder noch besser in das Reagierrohr gegeben wird. Ebenso kann man auch eine möglichst konzentrierte Auflösung des Strychninsalzes langsam auf die Säure gleiten lassen, um durch sanftes Schwanken eine recht deutlich blaue Zone zu erhalten. Man wird dabei nicht vergessen dürfen, dafs mancherlei Sub-

stanzen, welche das Strychnin begleiten könnten, sofern man es nicht gehörig reinigt, das Ausbleiben der Reaktion verschulden könnten.

Die nach den erwähnten Verhältnissen gemischte chromsäurehaltige Schwefelsäure ist auch ein vorzügliches Reagens auf Brucin, welches in derselben jene schöne rote Farbe erzeugt, welche auch durch Salpetersäure, Chlorwasser und noch andere Oxydationsmittel erzielt werden kann. Eine Mischung von Brucin und Strychnin zu gleichen Teilen liefert übrigens gerade ein Beispiel für das Ausbleiben der Strychninreaktion. Mit jener Säure in Berührung gebracht, läfst das Alkaloidgemenge nur die rote Färbung des Brucins aufkommen, und erst wenn ungefähr zehnmal mehr Strychnin vorhanden ist, gelangt dieses letztere zur Geltung und giebt die „klassische Reaktion" des Strychnins.

Hat man ein Gemenge von Brucin und Strychnin, welches ohne weiteres die Strychninreaktion nicht giebt, so ist es leicht möglich, mit Hilfe der oben angegebenen chromsäurehaltigen Schwefelsäure die Reaktion zu erhalten, wenn man folgendermafsen verfährt. Man bringt das mutmafsliche Gemenge auf ein kleines, befeuchtetes Filtrum und tropft Chlorwasser dazu, so lange dieses noch eine Rötung veranlafst. Bleibt diese aus, so nimmt man das Gemenge der Alkaloide oder Alkaloidsalze aus dem Trichter, läfst es leicht trocknen und streut es auf jene Säure. Die Strychninreaktion läfst sich auf diese Art in kürzester Zeit selbst dann erhalten, wenn das Brucin in zehnmal gröfserer Menge vorhanden war. Die Schwefelsäure, welche in angegebener Weise nur mit einer so höchst geringen Menge Chromsäure versetzt ist, giebt übrigens auch schon von vornherein mit einem sehr brucinreichen Gemenge die Strychninreaktion einigermafsen rein. (Pharm. Ztg.; Pharm. C.-H. **27**. 135—36.)

Ch. Blarez, *Über eine charakteristische Reaktion des Sulfofuchsins.* Im Februar des Jahres 1884 hat der Vf. der Société de Pharmacie de Bordeaux das Resultat einer Beobachtung mitgeteilt, die er in Gemeinschaft mit Lep über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf natürliche und künstlich gefärbte Rotweine ausgeführt hat. Es wurde festgestellt, dafs, wenn man 20 Zentiliter irgend eines Weines 1—2 Minuten lang mit 5 g Bleisuperoxyd schüttelt und dann filtriert, stets eine Entfärbung eintritt, mag der Wein seinen natürlichen Farbstoff oder einen künstlichen Farbstoff besitzen, mit Ausnahme eines „neuen Farbstoffes aus dem Steinkohlenteer, welcher durch Einwirkung von Ammoniak grün wird." Seitdem hat der Vf. diese Versuche auf verschiedene Teerfarbstoffe ausgedehnt und teilt darüber jetzt folgendes mit.

1. Schüttelt man eine wässerige Lösung irgend eines roten Farbstoffes mit Bleisuperoxyd, so verschwindet in allen Fällen die Farbe bei einigen sofort, bei anderen nach einigen Minuten.

2. Wenn die wässerige Lösung zuvor sauer gemacht wird, am besten mit Weinsäure, so wird jedes Rot entfärbt, mit Ausnahme des Sulfofuchsins. Dieser Farbstoff, welcher auch als saures Fuchsin oder Rosanilinsulfat bezeichnet wird, widersteht der zersetzenden Einwirkung des Bleisuperoxydes und kann deshalb selbst bei Gegenwart anderer Farbstoffe leicht erkannt werden.

Mit Hilfe dieser Reaktion haben die Vff. die Gegenwart von Sulfofuchsin in zahlreichen Farbstoffen, die zur Verfälschung des Weines verkauft werden, nachgewiesen. Ungefähr die Hälfte der untersuchten Proben bestand nur daraus, in anderen fand sich eine mehr oder weniger grofse Menge darin. Die Intensität der Färbung, welche die Flüssigkeit nach dem Filtrieren zeigt, verglichen mit der ursprünglichen Lösung, gestattet eine annähernde quantitative Schätzung. (Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 314—19.)

R. Bensemann, *Zur Untersuchung des Kuhbutterfettes.* (Rep. anal. Chem. **6**. 197—201.)

H. Beckurts, *Zur Prüfung des Cocainum hydrochloricum.* (Pharm. Centralh. **27**. 140—143.)

F. Nötzli, *Untersuchung von Gerbstoffen* (Forts. v. S. 238.) III. Prüfung der Methoden von Pouchet, Perret und Löwenthal. (Pol. Journ. **259**. 228—239 und 272—284.)

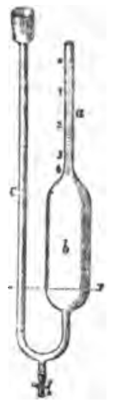
Röse, *Über den qualitativen Nachweis der Salicylsäure im Bier und Wein.* 100, resp. 50 ccm des Bieres werden in einem geräumigen Scheidetrichter nach dem Ansäuern mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure mit dem gleichen Volum eines Gemisches Ätherpetroläther zu gleichen Teilen geschüttelt. Die ätherische Schicht wird in ein kleines Kölbchen filtriert und bis auf wenige Kubikzentimeter abdestilliert. In den noch heifsen Kolben wurden 3—4 ccm Wasser gebracht und umgeschwenkt. Man fügt unter gelindem Umschütteln einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und filtriert durch ein feuchtes Filter. (Beim Hinzufügen des Eisenchlorids nimmt der Petroläther durch Aufnahme einer Eisenoxydhopfenharzverbindung eine tiefgelbe Farbe an.) Bei Abwesen-

heit von Salicylsäure ist das Filtrat wasserhell mit einem Stich ins Gelbliche, bei Anwesenheit derselben, selbst wenn nur Spuren zugegen sind, nimmt das Filtrat die bekannte violette Färbung an. Es lassen sich mittels dieser Methode noch $^1/_{10}$ mg Salicylsäure pro Liter nachweisen.

Die Ausführung geschieht bei Wein in derselben Weise. Bekommt man beim Zufügen von Eisenchlorid zur wässerigen Lösung schwache Gerbsäurereaktion, so säuert man wiederum mit Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser auf 50 ccm und schüttelt noch einmal mit dem gleichen Volum Ätherpetroläther aus. War Salicylsäure zugegen, so erhält man nach dem Abdestillieren der zweiten Ausschüttelung auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid zur wässerigen Lösung des Rückstandes die charakteristische Salicylsäurereaktion. Auch bei stark gerbsäurehaltigen Rotweinen lassen sich noch 0,2 mg Salicylsäure pro Liter nachweisen. (Arch. f. Hygieine **4.** 127—28. Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

H. Bodenbender, *Zur Frage der Bestimmung des Invertzuckers für die Zwecke des Handels.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **23.** 201—203.)

E. Bohlig, *Über chemische Untersuchung der Biere im allgemeinen und über eine neue direkte Bestimmungsmethode des Alkohols in gegorenen Flüssigkeiten.* Um Alkohol aus einem wässerigen Destillate in Substanz auszuscheiden, bedient sich Vf. des krystallisierten, reinen kohlensauren Kalis, wovon dem Destillate so viel zugesetzt wird, als sich davon noch auflöst. Es scheidet sich sofort ein hochprozentiger Alkohol von gleichbleibender Konzentration aus. Bei der Untersuchung des Bieres ist es von Wert, den abgeschiedenen Alkohol in Substanz vor sich zu haben, um ihn durch Verdunstenlassen, z. B. auf der Hand, auf andere beigemengte Riechstoffe prüfen zu können. Bei ganz normalen Bieren hat man auf diese Weise den Geruch des Hopfenöles in sehr reinem Zustande vor sich, was schon ein Kriterium für die Güte des Bieres mit abgiebt.



Eine weitere Prüfung auf die Reinheit der Biere besteht darin, dafs man dem Rückstande, von welchem der Alkohol und die Kohlensäure abdestilliert ist, etwas überschüssiges Magnesiahydrat zusetzt und weiter destilliert. Dieses Nachdestillat zeigt bei normalen, anerkannt guten Bieren einen angenehmen Geruch nach Bierwürze; bei anderen Bieren, welche von feinen Zungen verschmäht werden, ist der Geruch des Nachdestillates verändert, oft sehr unangenehm; auch ergiebt dann in der Regel dasselbe, mit Sublimatlösung versetzt, eine mehr oder weniger starke weifse Trübung, was auf einen Ammoniakgehalt schliefsen läfst. Bei normalen Bieren von tadellos feinem Geschmacke hingegen bleibt das klare Destillat mit Sublimatlösung nahezu unverändert. Ob dieser Ammoniakgehalt durch eine faulige Gärung, von Spaltpilzen erregt, oder durch einen anderen Zufall in das Bier gerät, ist leicht durch wiederholte Prüfung der Bierwürze vor und nach dem Vergären festzustellen.

Eine weitere Bierprüfung ist nach dem Vf. folgende:

Ein Teil des Rückstandes der Bierdestillation, aus dem Alkohol und Kohlensäure entfernt sind, wird mit so viel reiner Oxalsäure versetzt, bis saure Reaktion eintritt, und nun destilliert. Auch dieses Destillat soll keinen Geruch wahrnehmen lassen, welcher von dem der feinen Bierwürze merklich abweicht. Gute Biere geben ein vollkommen wasserhelles Destillat von angenehmem Geruche, während Vf. bei Bieren, welche die erwähnte Ammoniakreaktion zeigten, Destillate mit stickendem, unangenehmem Geruche erhielt, die mehr oder weniger weifse Trübungen ergaben. Die Destillate waren überdies nicht wasserhell, sondern opaleszierend. Solche Erscheinungen weisen auf eine abnorme Gärung hin, wodurch Buttersäure, Amylalkohol etc. entstehen. Ebenso würde sich in einem solchen Biere Baldriansäure, als Merkmal für alten verdorbenen Hopfen, nachweisen lassen.

Zeigt ein betreffendes Bier die erwähnten abnormen Erscheinungen nicht, sind auch die quantitativ zu bestimmenden Normalbestandteile, Alkohol, Kohlensäure und Extraktivstoffe im richtigen Verhältnisse vorhanden, dann wird der Ausweis der chemischen Analyse im allgemeinen auch mit dem Geschmacke des Konsumenten übereinstimmen, d. h. die chemische Analyse wird zur Beurteilung der Güte des Bieres mit Erfolg herangezogen werden können.

Zur Ausführung der direkten Alkoholbestimmung im Biere bedient sich Bohlig des Apparates nach obenstehender Figur.

Zur Untersuchung des Bieres werden 100 ccm desselben destilliert, bis 30 ccm übergegangen sind.

Das Destillat wird mit chemisch reinem, kohlensaurem Kalium in Form von nicht getrockneten, nur abgetropften und gewaschenen Krystallen in solcher Menge versetzt,

welche sicher eine gesättigte Lösung bei bestimmter Temperatur bewirkt. Man bedient sich hierzu eines besonderen Mischglases mit weiter Öffnung und gut schliefsendem Korke, in welches immer eine bestimmte Menge Krystalle gegeben wird, ehe man das alkoholische Destillat zusetzt. Nach wenigen Sekunden der Ruhe ist der Alkohol, und zwar von immer einer und derselben Konzentration, von demselben Wassergehalt, abgeschieden. Man giefst nunmehr durch die Röhre *c* eine vorrätige, gesättigte Kalicarbonatlösung, wie sie aus früheren Bestimmungen erhalten wurde, bis zum Niveau *x*, setzt auf die Röhre *a* eine bis in den Körper *C* reichende Trichterröhre, füllt durch dieselbe den Inhalt des Mischglases, dasselbe mehrmals mit einer ebensolchen gesättigten Kalicarbonatlösung nachspülend, ein und entfernt dann diese Trichterröhre. Durch Aufgiefsen solcher Lösung in den Trichter der Röhre *c* schiebt man die Alkoholsäule bis zum Nullpunkte der Skala in die Höhe und liest nach einigen Minuten die Gewichtsprozente ab.

Zur Skalaanfertigung bedarf man absolut wasserfreien Alkohols, von welchem eine gewisse Menge (ca. 2,9 g) abgewogen und mit destilliertem Wasser auf 30 ccm verdünnt wird. Die weitere Behandlung dieser 30 ccm Flüssigkeit ist die soeben beschriebene. Die sich ergebende Länge der Alkoholsäule giebt den Mafsstab für die anzufertigende Skala; ist diese Säule genau 62 mm, so beträgt $1\,g = \frac{62}{2,9} = 24,4\,mm$, und ist $^1/_{10}$ noch sehr genau abzulesen.

Bei Einhaltung der gegebenen Vorsichtsmafsregeln, bei derselben Temperatur, ist die Methode für die praktischen Zwecke hinreichend genau, da bei gleicher Behandlung der aus dem Destillate sich abscheidende Alkohol immer denselben Wassergehalt besitzt, da die Löslichkeit dieses Alkohols in dem mit Carbonat gesättigten Destillate bei gleichem Volum dieselbe bleiben mufs und durch die Einstellung des Apparates auf absoluten Alkohol kompensiert wird. (Ztschr. f. anal. Chem. **25.** 19—22.)

Kleine Mitteilungen.

Über Hellhoffit und Carbonit, von H. Margraf. Zwei Sprengmittel. Der Hellhoffit besteht entweder aus Dinitrobenzol ($C_6H_4(NO_2)_2$) und Salpetersäure im Gewichtsverhältnisse $1:1^1/_2$ oder aus Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$) und Salpetersäure im Gewichtsverhältnisse $1:2^1/_2$ und bildet eine dunkelrot bis braun gefärbte Flüssigkeit, welche für den Gebrauch entweder in dichte Glas- oder Pappepatronen gefüllt wird. Der Umstand jedoch, dafs die grofse Härte der Glaspatronen die Wirkung des Schusses beeinflufst, die zersprengten Glaspatronen zur Verletzung der Bergleute Veranlassung geben können, sowie das andererseits Pappepatronen in kurzer Zeit durch Aufweichen der Hülsen unbrauchbar werden, veranlafste die Fabrikanten dieser Sprengstoffe (Schmidt & Bichel in Berlin), dazu Kieselguhr als Aufsaugestoff für das Nitrobenzolhellhoffit zu verwenden, wodurch die obenerwähnten Übelstände beseitigt erschienen.

Infolge von Versuchen gelang es der genannten Firma, ein neutral reagierendes Sprengmaterial, welches ebenfalls Nitrobenzol enthält, zu erfinden. Dasselbe führt die Bezeichnung Carbonit.

Der Vf. teilt Sprengversuche mit den zwei Substanzen mit. (Preufs. Ztschr. f. B.-, H.- u. S.-Wesen. **34.** 86. Österr. Ztschr. **34.** 209.)

Die Gefahren des Steinkohlenstaubes für den Steinkohlenbergbau von C. Hilt. Der Vf. berichtet in einem Vortrage über eine Reihe von Versuchen, welche auf der Grube König zu Neunkirchen bei Saarbrücken angestellt worden sind.

Eine gröfsere Versuchsreihe und gegenseitige Vergleichung der verschiedenen Staubstreuungen hinsichtlich ihrer Wirkung haben den neuen Beweis dafür geliefert, dafs die gröfsere oder geringere Neigung einer Kohle zum Verpuffen nicht ausschliefslich von deren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, sondern auch von anderen Umständen, so namentlich dem Grade der Feinkörnigkeit, abhängig ist.

Ähnliche interessante und wissenschaftlich noch näher aufzuklärende Ergebnisse liefert eine eingehendere Vergleichung der sogenannten „Explosionskoks", d. h. der nach Verpuffung zurückgebliebenen mehr oder weniger koksartigen Massen, mit der Kohle, woraus sie entstanden. Der hierbei sofort in die Augen springende Mangel unmittelbarer Beziehungen zwischen dem ursprünglichen Gasgehalte der Kohlen und dem während der Verpuffung ausgetriebenen Anteile desselben mag wohl, wenigstens teilweise, auf die grofsen Verschiedenheiten in dem Feinkörnigkeitsgrade der einzelnen Proben zurückzuführen sein. Die gleiche Annahme erscheint jedoch ausgeschlossen, wenn es sich um die Erklärung der auffallenden Thatsache handelt, dafs auch die relativen

Mengen von O + N einerseits und H andererseits, welche ausgetrieben wurden, in gar keinem Verhältnis zu den ursprünglich vorhandenen absoluten Mengen dieser und der gesamten flüchtigen Bestandteile stehen.

Im großen ganzen wird man sicherlich annehmen können, daſs die thatsächlich zur Verflüchtigung gelangten Bestandteile, abzüglich ihres im Durchschnitt nur 14,0 p. c. ausmachenden Anteiles an O + N (in Volumprozenten), fast ganz aus Kohlenwasserstoffen bestanden haben werden. Rechnet man aber auf letztere nur 75 p. c. der Gesamtmenge jener, so ergaben sich aus dem absoluten Gewicht der angewandten Staubprobe bei manchen Sorten recht erhebliche Mengen, die für sich allein schon imstande wären, innerhalb des bestreuten Teiles der ganzen Strecke höchst entzündliche und explosionsfähige Gasgemenge zu liefern. Es ist daher kein Zweifel, daſs der Kohlenstaub in diesen Fällen eine doppelte Rolle spielt, indem er einesteils als feines Pulver wirkt, welches, durch die Flamme des Schusses zum Erglühen gebracht, hierdurch unmittelbar zur Verlängerung jener beiträgt, andererseits aber durch die Wirkung der Hitze zugleich brennbare Gase entwickelt, die der Flamme neue Nahrung bieten und so bei ausreichender Menge imstande sein können, selbständig deren Weiterverbreitung unter Heranziehung immer neuer Staubteile zu vermitteln. Diese Gasentwicklung erklärt nicht nur die oft beobachteten explosionsartigen Erscheinungen, sondern auch das bei manchen Staubsorten nachgewiesene Zurückschlagen der Flamme und die mehrfach beobachteten Detonationen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde zu dem Zwecke unternommen, den Einfluſs einer Fortführung der Streuung über die anfangs allgemein festgehaltene Länge von 10 m hinaus klar zu stellen. Diese Versuche ergaben, daſs bei den weniger entzündlichen Staubsorten eine solche Fortsetzung bis auf 20, resp. 30 m auf die Flammenlänge und die sonstigen Erscheinungen ohne merklichen Einfluſs blieb, daſs dagegen bei gewissen Staubproben die Ausdehnung der Flamme und die mechanischen Wirkungen derselben mehr oder weniger proportional mit der Länge der Streuung anwuchsen. So ergab insbesondere der Staub von Neu-Iserlohn und Pluto schon von 20 m Streuung ab intensive Explosionserscheinungen, begleitet von heftigen Detonationen, bei 40 m Streuung aber Flammen von 56, resp. 58 m Gesamtlänge. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daſs solche Staubarten im Innern von Grubenräumen imstande sein müssen, eine an einer Stelle durch einen Schuſs oder sonst wie eingeleitete Entzündung auch ohne jedwedes Hinzutreten von eigentlichem Grubengase mit explosiver Wirkung auf beliebig lange Strecken fortzupflanzen und so die traurigsten Ereignisse herbeizuführen.

Einen ferneren wichtigen Gegenstand der Untersuchung bildete das Verhalten des Steinkohlenstaubes bei Gegenwart stark verdünnter und deshalb für sich allein nicht entzündlicher Schlagwetter. Es wurde festgestellt, daſs die Flammenverlängerungen, resp. die explosionsartigen Erscheinungen, welche sich in letzteren Fällen bereits ergeben hatten, durch jene Beimengungen, und zwar bis zu derjenigen Grenze, an welcher das Gasgemenge für sich allein schon explosibel wird (6—7 p. c.), ziemlich proportional zu dem wachsenden Methangehalte des letzteren ausnahmslos vermehrt und verstärkt wurden, so daſs insbesondere auch solche Staubsorten, die in reiner atmosphärischer Luft nur geringe Flammenverlängerungen, resp. eine schwache Verpuffung hervorzubringen vermochten, in Berührung mit der grubengashaltigen Luft bedeutend gröſsere Flammen und selbst intensive Explosionswirkungen erzeugten, daſs ferner auch in derartigen Gemengen die Fähigkeit der unbegrenzten Fortpflanzung einer einmal eingeleiteten Entzündung oder Explosion selbst solchen Staubsorten beiwohnte, die sie in reiner Luft entschieden nicht besaſsen.

Als ein bemerkenswertes Ergebnis dieser Versuche verdient noch hervorgehoben zu werden, daſs dieselben die Richtigkeit einer schon von früheren Beobachtern wiederholt ausgesprochenen Ansicht von der Hinweisung der nach Grubenexplosionen nicht selten an den Stöſsen und der Zimmerung der davon betroffenen Räume vorgefundenen Kokskrusten und -trauben auf einen hervorragenden Anteil des Kohlenstaubes an der Entstehung jener Unglücksfälle vollkommen auſser Zweifel gestellt haben. Es zeigten sich nämlich jene Bildungen stets nur dann, wenn der Staub entweder in reiner oder wenigstens nur mit geringen Mengen von Grubengas vermischter atmosphärischer Luft entflammt worden, während sie dann stets zurücktraten oder ganz vermiſst wurden, wenn der Gehalt an letzterem Gase ein stärkerer war und sich demjenigen Verhältnisse näherte, das für sich allein schon die Explosionsfähigkeit begründet. Es dürfte dies dadurch zu erklären sein, daſs in letzteren Fällen die Flammenerscheinung immer nur eine augenblickliche, schnell vorübereilende ist, während die wesentlich durch jenen Staub selbst erzeugte Flamme eine verhältnismäſsig länger anhaltende und langsam fortschreitende ist. Gerade in diesem allmählichen Vorrücken um etwa 1 m in einer Sekunde erblickt Margraf, der Leiter jener Versuche, im Gegensatz zu der mit blitzartiger Geschwindigkeit sich ausbreitenden Explosion eigentlicher Schlagwetter im allgemeinen ein weiteres Kennzeichen dafür, daſs in solchen Fällen der Vorgang vorwiegend durch Kohlenstaub veranlaſst worden.

Sehr deutliche Hinweise auf einen hervorragenden Anteil des Steinkohlenstaubes haben die Versuche ferner in dem Auftreten schwerer, braun bis dunkelgrau gefärbter, stark ruſsender „Nachschwaden“ von brenzlichem und teerartigem Geruche und vorzugsweise nicht atembarer Beschaffenheit ergeben.

Bei einer weiteren und vorläufig letzten Versuchsreihe kam endlich auch eine Zweigstrecke zur Verwendung. Es sollten jene über die Rolle Aufschluſs verschaffen, welche der Kohlenstaub hinsichtlich der Übertragung einer Entzündung zwischen räumlich getrennten Ansammlungen von Schlagwettern zu spielen vermag. Verwandelte man nämlich jenen Flügelort durch Abtrennung desselben von der Hauptstrecke vermittels gasdichten Segeltuches in eine besondere Explosionskammer, beschickte diese mit einem explosiblen Gasgemenge von etwa 7 p. c. Grubengas und versah sie nebst dem freien Teile der Hauptstrecke mit Kohlenstaubstreuung von hinlänglich entzündlicher Beschaffenheit, so folgte in der Regel einer Explosion in dieser Strecke nach Zerreiſsung der dünnen Scheidewand auch eine solche nicht minder heftige in dem Flügelorte, aus dessen Sicherheitsöffnungen dann wie aus denen der Hauptstrecke ebenfalls Flammen und Qualm hinausschlugen. Aus welcher Veranlassung jedoch in einzelnen Fällen unter anscheinend ganz gleichen Umständen die Fortpflanzung der Entzündung in den Flügelort hinein unterblieb, hat bisher noch nicht aufgeklärt werden können. (Ztschr. d. Vereins deutscher Ing. **29**. No. 16; Berg- u. H.-Z. **45**. 99—100.)

Einwirkung von Ätznatron auf Metalle und Legierungen, von VENATOR. Dieses Verhalten ist besonders von Einfluſs bei den HONIGMANN'schen Natrondampfkesseln. Es zeigte sich bei Versuchen eine starke Einwirkung des Reagens auf Eisen, Stahl und Blei, während Messing, Phosphorbronze, Nickel und die Legierungen von Kupfer, Zinn, Zink, Blei und Nickel weniger stark oder gar nicht angegriffen werden. (Chem. Ztg. 1886. Nr. 21; B.- und H.-Ztg. **45**. 163.)

Inhalt: Abney, u. R. Festing, Chromatische Photographie 402. — Bartoli, A., und E. Stracciati, Berechnung der Ausdehnung der Flüssigkeiten 401. — Beckurts, H., Prüfung von Cocainum hydrochloricum 412. — Bensemann, R., Kuhbutterfett 412. — Berendes, Pharmacie bei den alten Kulturvölkern 411. — Biel, J., Eiweiſsstoffe des Kumys und Kefirs 407. — Blarez, Ch., Charakteristische Reaktion des Sulfofuchsins 412. — Bodenbender, H., Bestimmung des Invertzuckers 413. — Bohlig, E., Untersuchung der Biere 413. — Bouchard, Ch., Gifte, welche normal im Organismus existieren 409. — Chittenden, R. H., und H. E. Smith, Diastatische Wirkung des Speichels 407. — Dott, D. B., Löslichkeit des Salicins 404. — Eder, J. M., Sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlor- und Bromsilber 402. — Elbs, C., Synthese von Homologen des Anthrachinons 404. — Farbwerke, vormals MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, Darst. v. Chinolinderivaten 406. — Fischer, F., Kalorimeter 402. — Flückiger, F. A., Strychninreaktion 411. — Henneberg und Stohmann, Verdaulichkeit der Cellulose 409. — Hilt, C., Gefahren des Steinkohlenstaubes für den Steinkohlenbergbau 414. — Hofmeister, Fr., Resorption und Assimilation der Nährstoffe 409. — Jolly, L., Prüfung des Harns 411. — Kassner, G., Kautschukgehalt von Asclepia Cornuti Decaisne 407. — Krakau, A., Einwirkung von Ätzalkalien auf Cinchonin 406. — Liebreich, O., Lanolin 411. — Lux, F., Bestimmung der spez. Gewichte von Gasen 402. — Margraf, H., Hellhoffit und Carbonit 414. — Meunier, J., Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol 403. — Nadéjdine, A., Bestimmung der kritischen Temperatur in opaken Röhren 401. — Nötzli, F., Untersuchung von Gerbstoffen 412. — Reinold, Apparat zum Messen des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten 402. — Röse, Nachw. der Salicylsäure in Bier und Wein 412. — Thierfelder, H., Bild. von Glykuronsäure 408. — Vaughan, V. C., Ptomaïn aus giftigem Käse 405. — Venator, Einwirkung von Ätznatron auf Metalle und Legierungen 416. — Watts, F., Öl der Limonienblätter 407. — Weyl, Th., Caseïn-(Milch)-Pepton 410.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 14 ist soeben erschienen.

Demnächst erscheint:

Dr. Adolf Hesekiel, Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. gr. 8. ca. 9 Bogen. M 4.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 23. Chemisches Central-Blatt. 9. Juni 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Arthur G. Bloxam, *Löslichkeit des Schwefels in Alkohol.* Dafs sich Schwefel aus heifser alkoholischer Lösung in weifsen prismatischen Krystallen abscheidet, ist wenig bekannt. Der Verf. beobachtete dieses Faktum, als er Fett und Schwefel durch Alkohol trennen wollte, wobei sich aus der heifsen Lösung beim Abkühlen weifse Krystalle absetzten. Durch Auflösen von Schwefel in heifsem Methylalkohol und gelindes Abkühlen der Lösung in einem mit warmem Wasser umgebenen Gefäfse wurden Prismen von $^1/_2$″ Länge erhalten. Diese waren glänzend, undurchsichtig und so weifs, dafs man sie für Salpeterkrystalle hätte halten können. Bald aber wurden sie opak und nach 36 Stunden blafsgelb, obgleich sie unter der Flüssigkeit blieben. Eine kleine Probe unter dem Mikroskope zeigte sehr schön die Umwandlung in oktaëdrischen Schwefel.

Diese Thatsache gewinnt eine praktische Bedeutung für den Fall, dafs man Stöpsel von vulkanisiertem Kautschuk mit Alkohol in Berührung bringt. Wird ein solcher Stöpsel mit Alkohol 15 Minuten lang gekocht, so erhält man beim Abkühlen eine ganz ansehnliche Menge von Schwefelkrystallen. (Chem. N. **53**. 181.)

Lecoq de Boisbaudran, *Gehören die Fluoreszenzbanden Zα und Zβ verschiedenen Erden an?* (C. r. **102**. 899—902. [19.*] April.)

Lecoq de Boisbaudran, *Gadolinium, Gd.* Mit diesem Namen benennt Marignac auf Anregung des Vf.'s das Metall der Erde Yα. Das Spektrum des Gadoliniumchlorids, Gd_2Cl_6, ist vom Vf. gezeichnet. (C. r. **102**. 902. [19.*] April.)

Recoura, *Thermische Untersuchungen über die Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid.* Bekannt ist, mit welcher aufserordentlichen Schnelligkeit die Chromosalze bei Gegenwart von Luft oder einem oxydierenden Mittel in Chromisalze übergehen. Der Vf. hat (**85**. 772) nachgewiesen, dafs die Ursache hiervon in der enormen Wärmemenge liegt, welche bei dieser Umwandlung frei wird. In der That hat er gezeigt, dafs beim Übergang von gelöstem Chromchlorür in gelöstes grünes Chromchlorid 52,2 cal (für 8 g absorbierten Sauerstoff) frei werden. Er hat jetzt diese Untersuchungen nach mehreren Richtungen hin vervollständigt und die obige Zahl etwas abgeändert.

1. Die gefundene Zahl gilt unter der Bedingung, dafs der Molekularzustand des aus dem grünen Sesquichlorid gefällten Chromoxydes identisch ist mit dem des aus dem Oxychlorid, Cr_2Cl_4O, durch eine äquivalente Menge Natron gefällten.

2. Da sich diese Zahl nur auf die gelösten Chloride bezieht, so war es von Interesse, die Umwandlungswärme des wasserfreien Chlorürs bei seinem Übergange in wasserfreies Sesquichlorid zu bestimmen.

3. Die zu den kalorimetrischen Messungen benutzten Reaktionen waren indirekte, bei welchen man das Chlorür nicht direkt in Sesquichlorid, sondern in Oxychlorid umwandelte. Es war demnach richtig, diese Umwandlung auch auf direktem Wege auszuführen, um zu sehen, zu welcher Varietät von Sesquichlorid das gebildete Chlorür gehörte.

Umwandlungswärme des wasserfreien Chromchlorürs beim Übergang in wasserfreies Sesquichlorid.

Folgende beiden Cyklen wurden ausgeführt:

Anfangszustand: Cr_2Cl_2 fest + Cl Gas + O Gas + H Gas + 12NaO verdünnt.
Endzustand: Cr_2O_3 gelöst in 9NaO verdünnt + 3NaCl verdünnt + HO flüssig.

Erster Cyklus.

Cr_2Cl_2 wasserfrei + Cl Gas = Cr_2Cl_3 wasserfrei . .	+ x
Cr_2Cl_3 wasserfrei + Aq=Cr_2Cl_3 gelöst (besonderer Zustand)	+35,9 cal
Cr_2Cl_3 gelöst in diesem Zustande + 12NaO gelöst = 3NaCl gelöst + Cr_2O_3 gelöst in 9NaO . . .	+27,2 „
H Gas + O Gas = HO flüssig	+34,5 „
Summa	x +97,6 cal.

Zweiter Cyklus.

Cr_2Cl_2 wasserfrei + Aq = Cr_2Cl_2 gelöst . . .	+18,6 cal
Cr_2Cl_2 gelöst + O Gas = Cr_2Cl_2O gelöst . . .	+50,4 „
H Gas + Cl Gas = HCl gelöst	+39,3 „
Cr_2Cl_2O gelöst + HCl gelöst (besondere Verbindung)	+ 0,6 „
(Cr_2Cl_2O + HCl) gelöst + 12 NaO gelöst = 3NaCl gelöst + Cr_2O_3 gelöst in 9NaO	+28,1 „
Summa	x +137,0 cal.

$$x = 137 - 97,6 = +39,4.$$

Durch Fixierung von 1 Äq. gasförmigem Cl = 35,5 auf Cr_2Cl_2 werden also +39,4 cal entwickelt. Diese beträchtliche Wärmemenge weist für das Chromchlorür auf eine Verbindungsfähigkeit hin, welche mit der eines einfachen Körpers vergleichbar ist; sie ist in der That von derselben Ordnung, wie die bei der Verbindung von 1 Äq. Chlor mit Eisen und den übrigen Metallen dieser Gruppe frei werdende. Im gelösten Zustande ist die Umwandlung noch um vieles rascher; dem entsprechend ist es auch von einer noch bedeutenderen Wärmeentwicklung begleitet. Nach neueren Bestimmungen, bei welchen Sorge getragen wurde, für das Chromoxyd einen identischen Molekularzustand herzustellen, beträgt die Umwandlungswärme:

Cr_2Cl_2 gelöst + Cl Gas = Cr_2Cl_3 grün, gelöst . .	+51,4 cal
Cr_2Cl_2 gelöst + Cl Gas = Cr_2Cl_3 grau, gelöst . .	+60,8 cal.

Molekularzustand des Chromoxyds. Bei den ersten Versuchen wurde das Chromoxyd durch eine äquivalente Menge Natron (3NaO) gefällt; damit nun die Identität der Zustände in den beiden Cyklen schliefslich hergestellt werde, müfste das unter diesen Bedingungen aus dem Sesquichlorid gefällte Chromoxyd sich in demselben Molekularzustande befinden, als das aus Oxychlorid gefällte. Um diese beiden Cyklen zu vergleichen, wurde die Lösungswärme der Niederschläge in Salzsäure unmittelbar nach der Fällung bestimmt. Es wurde gefunden:

Cr_2O_3 (gefällt aus Cr_2Cl_3) + 3HCl gelöst . . .	+20,7 cal
Cr_2O_3 (gefällt aus Cr_2Cl_2O) + 3HCl gelöst . . .	+14,2 cal.

Demnach sind diese beiden Oxyde nicht identisch; aber die Differenz der Neutralisationswärmen zeigt sich in einem eigentümlichen Lichte, weil sich das Sesquioxyd im ersten Falle mit 3 Äq. Salzsäure, im zweiten nur mit 2 Äq. Salzsäure verbindet; in der That wurde gefunden:

Cr_2O_3 (gefällt aus Cr_2Cl_2O) + 2HCl gelöst . . . +14,1 cal.

Um diese beiden Oxyde auf einen identischen Zustand zu bringen, liefs der Vf. nach Angaben von BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [6.] **1.** 102) überschüssiges Natron darauf einwirken, und zwar in den Mengen von 3 Äq., 6 Äq., 9 Äq.; schliefslich genügten 9 Äq. zur Lösung; neutralisiert man nun das Natron mit Salzsäure, so wird das Chromsesquioxyd wieder gefällt; allein in einem modifizierten Zustande. Man fand, dafs 9 Äq. Natron, d. h. also die zur Lösung nötige Menge, in einen Endzustand überzuführen sei. Denn bei Anwendung einer gröfseren Menge von Natron als 9 Äq. erhielt man nach dem Neutralisieren des Natrons durch Salzsäure und Wiederauflösen des Niederschlages stets:

Cr_2O_3 + 3HCl gelöst . . . . + 9,9 cal.

Was das aus dem Oxychlorid, Cr_2Cl_2O, gefällte Oxyd anbelangt, so fand der Vf.,

dafs 3 Äq. Natron ausreichend sind, um dasselbe zu lösen und in den vorstehend charakterisierten Endzustand überzuführen. Es wurde nach der Wiederfällung gefunden:

Cr_2Cl_3 + 3 HCl gelöst . . . . +10,2 cal.

Die Benutzung der beiden obigen Cyklen ist somit gerechtfertigt.

Bemerkenswert ist aber, dafs das in dieser Weise modifizierte Chromoxyd, mag es aus dem Sesquichlorid oder aus dem Oxychlorid stammen, sich nur mit 2 Äq. verdünnter Salzsäure verbindet.

Nach diesen Untersuchungen existiert also das Chromoxyd in drei Varietäten:

1. Die eine wird aus der Lösung eines der beiden isomeren festen Sesquichloride, welche der Vf. in seinen beiden letzten Abhandlungen beschrieben hat, sowie auch eines violetten Chromsalzes durch eine äquivalente Menge Natron, 3 NaO, gefällt. Sie ist dadurch charakterisiert, dafs sie sich mit 3 Äq. Salzsäure verbindet. Wird sie unmittelbar nach der Fällung mit 2 Äq. Säure behandelt, so löst sie sich darin unter Entwicklung von +12,5 cal; setzt man dann sofort ein drittes Äquivalent zu, so entwickeln sich nochmals 8,2 cal, und man erhält eine Lösung von blauviolettem Sesquichlorid. Es scheint also, dafs beiden Zuständen des Chlorids nur ein Oxyd entspricht; allein dies rührt jedenfalls daher, dafs die Identität des Niederschlages durch die Einwirkung des Alkalis bewirkt wird.

2. Ein anderes Oxyd wird ebenfalls aus dem Oxychlorid, Cr_2Cl_2O (erhalten durch Oxydation des Chlorürs, CrCl) durch 2 Äq. Natron gefällt. Es ist dadurch charakterisiert, dafs es sich nur mit 2 Äq. Salzsäure verbindet; denn behandelt man den Niederschlag unmittelbar nach der Fällung mit 2 Äq. Säure, so entwickeln sich +14,1 cal, und durch Zusatz eines dritten Äquivalentes wird keine wahrnehmbare Wärmeentwicklung mehr verursacht. Man erhält eine grüne Lösung.

3. Die beiden vorigen Oxyde geben, wenn sie mit soviel Natron behandelt werden, dafs sie sich darin lösen, nach der Wiederfällung durch Neutralisation mit Salzsäure ein drittes Oxyd, welches mit 2 Äq. Säure +10 cal giebt und mit einem dritten Äquivalent keine wahrnehmbare Wärmeentwicklung giebt.

Diese dritte Form scheint der beständige Zustand des gefällten Chromoxydes zu sein. Die ersten sind sehr unbeständig und beginnen sich sofort nach der Fällung zu verändern, indem sie allmählich in den dritten Zustand übergehen.

Der Vf. erwähnt schliefslich noch, dafs das Chromoxyd, welches aus anderen grünen Salzen erhalten wird, sich wie die beiden letzteren Varietäten verhält, indem es nur 2 Äq. Salzsäure bindet. Allein er konnte es nicht in reinem Zustande erhalten, um die Neutralisationswärme genau zu bestimmen. (C. r. **102.** 864—69. [12.*] April.)

Recoura, *Umwandlung des Chromchlorürs in Sesquichlorid.* Diese Umwandlung wurde auf direktem Wege in verschiedener Weise bewirkt.

1. Durch Einwirkung von freiem Sauerstoff auf CrCl und Behandlung des dadurch entstandenen Oxychlorids, Cr_2Cl_2O, mit 1 Äq. Salzsäure. 2. Durch Oxydieren eines Gemenges von Chromchlorür und Salzsäure. 3. Durch Einwirkung von Chlor auf das Chromchlorür. (C. r. **102.** 921—24. [12.*] April.)

A. Ditte, *Über die Ammoniumvanadate.* Der Vf. hat folgende Salze dargestellt und analysiert: Neutrales Vanadat, $VO_5.NH_4O$; Sesquivanadat, $3VO_5.2NH_4O$; Divanadat, $2VO_5.NH_4O$ und $2VO_5.NH_4O.3HO$; gelbes Trivanadat, $3VO_5.NH_4O$; rotes Trivanadat, $3VO_5.NH_4O.5HO$. (C. r. **102.** 918—20. [19.*] April.)

4. Organische Chemie.

Theodor Rosenthal, *β-Sulfopropionsäure.* Von der Propionsäure müssen sich zwei isomere Sulfosäuren ableiten lassen, wie die Theorie leicht voraussehen läfst. Die α-Sulfopropionsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Äthylidenbernsteinsäure, die β-Verbindung der gewöhnlichen Bernsteinsäure, wie dies folgende Formeln ausdrücken:

$CH_3-CH<^{COOH}_{SO_3H}$	$CH_3-CH<^{COOH}_{COOH}$
α-Sulfopropionsäure	Äthylidenbernsteinsäure
$SO_3H.CH_2.CH_2.COOH$	$COOH.CH_2.CH_2.COOH$
β-Sulfopropionsäure	Äthylenbernsteinsäure.

Von diesen Sulfopropionsäuren ist bis jetzt nur die eine, und zwar die α-Säure, dargestellt. Die β-Sulfopropionsäure war bisher unbekannt. Auf Veranlassung von VOLHARD unternahm es der Vf., sie darzustellen und zu untersuchen.

Es lag nahe, anzunehmen, dafs man sie aus der β-Jodpropionsäure, resp. einem Salze derselben, und Alkalisulfit erhalten werde, gemäfs der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONH_4 \end{array} + SO_3(NH_4)_2 = \begin{array}{l} CH_2{-}SO_3NH_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONH_4. \end{array} + JNH_4.$$

Der Versuch bewies die Richtigkeit der Annahme.

Die hierzu nötige β-Jodpropionsäure stellte sich Vf. nach den Angaben ERLENMEYER's (Lieb. Ann. **191.** 284) aus Glycerinsäure dar, wobei er es vorzog, das glycerinsaure Blei behufs Zersetzung durch Schwefelwasserstoff nicht zu schlämmen, sondern in heifsem Wasser zu lösen. Die Zersetzung erfolgt so bei weitem schneller und leichter, und sicher vollständig. Auch kann man, unbeschadet der Ausbeute, die auf einmal durch Jodphosphor umzusetzende Menge Glycerinsäure gut verdreifachen. (ERLENMEYER giebt 20—30 g Jodphosphor mit der entsprechenden Menge Glycerinsäure an.) Bei Anwendung noch gröfserer Mengen läuft man allerdings Gefahr, dafs die Reaktion allzu heftig wird und Verlust entsteht.

β-Jodpropionsäure wird in Kölbchen mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak neutralisiert. Man setze nicht zu viel auf einmal zu, denn die sich entwickelnde Kohlensäure bewirkt sehr starkes Schäumen. Nach erfolgter Neutralisation wird etwas mehr als die berechnete Menge schwefligsaures Ammoniak hinzugefügt (auf 30 g β-Jodpropionsäure 25 g Ammoniumsulfit). Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, denn die Masse erwärmt sich beträchtlich. Man erhitzt, um die Einwirkung zu Ende zu führen, die Lösung und erhält sie einige Stunden in schwachem Sieden. Dann versetzt man, um das Ammoniak zu vertreiben, die Masse mit Ätzbaryt und kocht sie in Porzellanschalen über freiem Feuer, bis alles Ammoniak entwichen ist, unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers. Es genügt auch, die Masse öfter auf dem Wasserbade abzudampfen; nur dauert dann die Operation bedeutend länger. Den überflüssigen Baryt entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure in die heifse Lösung. Man filtriert den ausgeschiedenen kohlensauren Baryt ab und dampft zur Krystallisation ein. Der rückständige kohlensaure Baryt mufs noch mehrmals mit Wasser ausgekocht werden; er hält leicht beträchtliche Mengen des organischen Barytsalzes zurück. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhält man dasselbe sofort ganz rein. Der β-sulfopropionsaure Baryt krystallisiert schön in vierseitigen, farblosen, kleinen Tafeln, die fünf Moleküle Krystallwasser enthalten.

Aus diesem Barytsalze erhielt der Vf. die freie Säure durch Zersetzung desselben mittels der berechneten Menge titrierter Schwefelsäure; Abdampfen des Filtrates, zuerst im Wasserbade und dann im Vakuum. Die Säure ist äufserst löslich und bildet einen schwach gefärbten Sirup; zwar scheidet sie sich im Vakuum nach wochenlangem Stehen in durchsichtigen Krystallblättern aus, doch zerfliefsen dieselben an der Luft sofort. Im Luftbade bei 110° getrocknet, erstarrt sie beim Erkalten im Exsikkator zu einer strahlig krystallinischen Masse, die an der Luft ebenfalls rasch zerfliefst. Eine Analyse war nicht möglich. Der Vf. hat folgende Salze dargestellt und analysiert.

Kalium-, saures Kalium-, Natrium-, Ammonium-, saures Ammonium-, Strontium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Mangan-, Blei-, Kadmium-, Kupfer-, Silber- und saures Silbersalz.

Zur Vergleichung wurden auch einige Salze der α-Sulfopropionsäure dargestellt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid läfst sich aus der β-Sulfopropionsäure das Chlorid gewinnen, welches jedoch nicht in völlig reinem Zustande dargestellt werden konnte.

Durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure geht das β-Sulfopropionsäurechlorid in β-Thiomilchsäure über. (Ztschr. f. Naturwissensch. **58.** 401—28; LIEB. Ann. **233.** 15—38.)

L. Godefroy, *Über einige gechlorte Äther.* 1. *Monochlorvinyläthyläther*, $CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5$. Um diesen Körper darzustellen, liefs der Vf. Zink und Wasser auf die Verbindung $C_6H_{12}Cl_2O_3$ einwirken, welche er erhielt, indem er einen Chlorstrom durch ein Gemenge von Kaliumdichromat und Alkohol leitete. Anstatt des gewöhnlichen Zinkpulvers wendete er verkupfertes Zinkpulver an, wie man es durch Einschütten von Zinkstaub in Kupfersulfatlösung erhält. Die Reaktion entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}Cl_2O_3 + Zn_2 + H_2O = 2ZnO + HCl + C_2H_5{-}OH + CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5.$$

Die gebildete Salzsäure greift das Zink an und giebt Wasserstoff, der sich frei entwickelt. Die Dampfdichte, mit dem MEYER'schen Apparate in Amylbenzoatdampf bestimmt, wurde gleich 3,52 gefunden, ber. 3,68. Der Monochlorvinyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 123° bei gewöhnlichem Drucke. Spez. Gewicht 1,0361 bei +19°. Geruch süfslich und durchdringend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; er absorbiert energisch Brom und giebt den Äther $CHClBr—CHBr—O—C_2H_5$, eine gelbe, bei 170—180° unter teilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Mit Chlor giebt er den Trichloräther, $CHCl_2—CHCl—O—C_2H_5$. Er absorbiert ebenfalls gasförmige Salzsäure und giebt damit den Körper $CH_2Cl—CHCl—O—C_2H_5$, welcher identisch mit dem Dichloräther von LIEBEN zu sein scheint. Durch siedende Salpetersäure wird der Monochlorvinyläthyläther in Essigsäure und Monochloressigsäure umgewandelt; mit Phosphorperchlorid giebt er zuerst den Trichloräther und dann nach längerer Wirkung Äthylchlorid; hierdurch ist die Konstitution dieser Verbindung bestimmt. Der Monochlorvinyläthyläther reduziert ammoniakalisches Silbernitrat unter Bildung eines Silberspiegels. An feuchter Luft verdickt er sich unter noch nicht genau bestimmten Bedingungen rasch und wandelt sich dann in eine glasartige, feste Masse von der Formel $(C_4H_7ClO)_3 + H_2O$ um.

2. *Trichloräther*, $CHCl_2—CHCl—O—C_2H_5$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Chlor auf den vorhergehenden. Der Trichloräther ist eine an der Luft rauchende, bei 157° siedende und sich dabei teilweise zersetzende Flüssigkeit, sein Geruch erinnert an den von frisch gemähtem Heu. Mit Natriumäthylat giebt er Trichloracetal, eine Reaktion, wodurch seine Konstitution bestimmt ist:

$$CHCl_2—CH<^{Cl}_{OC_2H_5} + C_2H_5—ONa = NaCl + CHCl_2—CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}.$$

Konzentrierte wässerige Kalilösung (50 p. c.) entzieht ihm bei Siedetemperatur die Elemente der Salzsäure und giebt:

3. *Dichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CH—O—C_2H_5$. Derselbe siedet bei 145°, riecht süfslich und durchdringend, ist unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat unter Bildung eines Spiegels und absorbiert energisch Brom. Mit Chlor giebt er:

4. *Tetrachlorvinyläthyläther*, $CCl_3—CHCl—O—C_2H_5$, eine bei 180—185° siedende Flüssigkeit von schwach stechendem, aromatischem Geruche, welcher zugleich an Minze und Terpentinöl erinnert. Er scheint mit dem, welchen HENRY durch Behandlung von Chloralalkoholat mit Phosphorperchlorid erhielt, identisch zu sein. Mit konzentrierter wässeriger Kalilösung (50 p. c.) giebt er:

5. *Trichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CCl—O—C_2H_5$. Letzterer ist eine bei 160° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,3322 bei 19°, unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol; frisch bereitet, besitzt er einen angenehmen, an Minze erinnernden Geruch. An der Luft verliert er Salzsäure und wird stechend. Er ist dem Körper analog, welchen PATERNO und PISATI unter ähnlichen Bedingungen erhalten haben.

Wie dieser absorbiert er Brom und Chlor; mit letzterem liefert er:

6. *Pentachlorvinyläthyläther*, $CCl_3—CCl_2—O—C_2H_5$, eine bei 190° siedende, an der Luft rauchende, stechend und aromatisch riechende Flüssigkeit.

Schlufs. Der Monochlorvinyläthyläther, welchen der Vf. entdeckt hat, gab ihm Gelegenheit, daraus successive sechs andere Äther, einschliefslich des LIEBEN'schen, darzustellen, von denen einige bekannt sind, während die anderen als neue bezeichnet werden müssen. Es war von Interesse, diese Körper voneinander durch dieselben Prozesse abzuleiten, durch welche man das Äthylenchlorid und die gechlorten Äthylene erhielt. Diese Äther bilden zwei Reihen, welche charakteristische, fast entgegengesetzte Eigenschaften besitzen.

Die frisch bereiteten Vinyläthyläther sind flüssig, farblos, an der Luft nicht rauchend, von süfslichem, durchdringendem Geruche, der um so mehr aromatisch wird, je reicher der Äther an Chlor ist. Sie destillieren unzersetzt; mit ammoniakalischem Silbernitrat geben sie keine Niederschläge von Chlorsilber, sondern reduzieren das Silber unter Bildung eines Spiegels. Sie absorbieren Chlor, Brom und Jod. In Berührung mit Luft verwandeln sie sich langsam und werden scharf. (C. r. **102**. 869—72. [12.*] April.)

Louis Henry, *Über die Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile.* (Vergl. **85**. 428). A. Das cyanameisensaure oder cyankohlensaure Äthyl und das Acetoxyacetonitril entsprechen beide der Formel $C_4H_5NO_2$ vom Molekulargewichte 99. Dampfdichte berechnet 3,42. Die Konstitution dieser beiden Körper ist aber wesentlich verschieden:

Äthylcyanoformiat	$NC—CO—O—CH_2—CH_3$
Acetoxyacetonitril	$NC—CH_2—O—CO—CH_3$.

Das erstere ist wegen der Kette CN—CO ein Derivat der Oxalsäure, das zweite ein Derivat der Essigsäure. Das Cyanoformiat entsteht durch Deshydratation des Oxamethans durch Phosphorsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} OC-OC_2H_5 \\ | \\ C-NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} OC-OC_2H_5 \\ | \\ CN \end{array},$$

eine Reaktion, welche sehr glatt verläuft und eine gute Ausbeute giebt. Das Acetoxyacetonitril resultiert aus der Einwirkung des Monochloracetonitrils, $NC-CH_2Cl$, auf Kaliumacetat in Alkohol.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper differieren ebenfalls beträchtlich. Das Cyanoformiat ist eine farblose Flüssigkeit von blausäureähnlichem Geruche. Siedepunkt 115 bis 116°; spez. Gewicht 1,0139 bei 13,5°; unlöslich in Wasser, giebt mit konzentrierter Salzsäure Oxalsäure (Weddige). Das Acetoxyacetonitril ist eine farblose Flüssigkeit von essigsäureähnlichem Geruche und süfslich bitterem Geschmacke, Siedepunkt 175° bei 767 mm; spez. Gewicht 1,1003 bei 13,5°. Es löst sich leicht in Wasser und giebt mit konzentrierter Salzsäure Monochloressigsäure.

B. *Das Cyanacetat des Äthyls und das Acetoxypropionitril* entsprechen beide der Formel $C_5H_7NO_2$ vom Molekulargewichte 1,13, entsprechend einer Dampfdichte von 3,9. Die folgenden Formeln zeigen die Verschiedenartigkeit der Struktur:

Äthylcyanacetat . . . . . . $CN-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3$
Acetoxypropionitril . . . . . $CN-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$.

Das Äthylcyanacetat entsteht, wie bekannt, durch Einwirkung von Monochloressigäther auf Cyankalium. Das Acetoxypropionitril bildet sich leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf primäres Lactonitril, $(HO)CH_2-CH_2-CN$.

In chemischer Hinsicht differieren die beiden Verbindungen beträchtlich.

Mit konzentrierter Salzsäure liefert das eine Malonsäure, $CO(OH)-CH_2-CO(OH)$, und das andere primäre Chlorpropionsäure, $ClCH_2-CH_2-CO(OH)$; dagegen stehen sie in physikalischer Hinsicht einander sehr nahe. Beide sind farblose, schwach riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, sie sieden annähernd bei derselben Temperatur (205 bis 208°) bei gewöhnlichem Drucke, haben fast die gleiche Dichte; Äthylcyanacetat 1,0664 bei 13,5°; Acetoxypropionitril 1,0770 bei derselben Temperatur.

Wenn man die zwei Formeln der Verbindungen dieser beiden Gruppen:

$$\begin{cases} CN-CO-O-CH_2-CH_3 \\ CN-CH_2-O-CO-CH_3, \end{cases}$$

$$\begin{cases} CN-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3 \\ CN-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3 \end{cases}$$

miteinander vergleicht, zeigt sich, dafs die Strukturdifferenz bei beiden dieselbe ist; dieselbe besteht nämlich in der Vertretung des Systems OC—O und H_2C-O durch den Nitrilkern —CN. In der ersten Gruppe enthält eine das System CN—CO—; dementsprechend zeichnen sie sich durch ihre grofse Flüchtigkeit aus; das Äthylcyanformiat, $CN-CO-O-CH_2-CH_3$, siedet bei 115°, während sein Isomeres, das Acetoxyacetonitril, $CN-CH_2-O-CO-CH_3$, in welchem die Kerne CN und CO entfernt voneinander stehen, bei 175°, also 60° höher siedet. Dies ist eine sehr beträchtliche Siedepunktsdifferenz. Der Vf. glaubt nicht, dafs ein zweites Beispiel von isomeren Körpern existiert, welche identische Kohlenstoffkerne enthalten und dennoch so auffallend verschiedene Siedepunkte haben.

In der zweiten Gruppe ist der Nitrilkern —CN unmittelbar mit einem Kerne CH_2 verbunden. Dem entsprechend übt die Vertretung des Kernes CO in dem Molekül durch das System $CN-CH_2$ keinen wahrnehmbaren Einflufs auf die Flüchtigkeit aus; das Äthylcyanacetat und das Acetoxypropionitril haben nahezu denselben Siedepunkt, 205—208°.

Die Gesamtheit dieser vier Körper bildet zwei homologe Gruppen:

a. *Nitriläther.*

		Siedepunkt
$CN-CO(OC_2H_5)$	. . . .	115°
$CN-CH_2-CO(OC_2H_5)$	. . .	208°
	Differenz	+ 93°.

b. *Acetylderivate.*

$CN-CH_2(C_2H_3O_2)$	. . .	175°
$CN-CH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$	. .	205—208°
	Differenz	30° ungefähr.

Die Einschiebung eines Kernes CH_2 in die Mitte eines Systemes CN—CO— erhöht den Siedepunkt um mehr als 90°, in der That ein aufserordentliches Faktum; die Addition des Kerns CH_2 zum System $CN-CH_2-$ bewirkt dagegen nur eine Erhöhung des Siedepunktes um 30°, was auch noch für andere Körper, die die Kohlenstoffkette C—C und C—C—C enthalten, gilt.

Aus diesen Versuchsresultaten ergiebt sich folgendes, vom Vf. schon früher hervorgehobene Faktum:

1. Die Nachbarschaft des Sauerstoffes und Stickstoffes, beide nur an Kohlenstoff gebunden und demnach die Kette CN—CO bildend, bewirkt eine grofse Flüchtigkeit derjenigen Verbindungen, welche dieselben enthalten, und erniedrigt den Siedepunkt beträchtlich.
2. Dieser verflüchtigende Einflufs der Kerne CN und CO macht sich nur dann geltend, wenn beide unmittelbar miteinander verbunden sind.
3. Die Einschiebung eines Kerns CH_2 in das System CN—CO hebt diesen verflüchtigenden Einflufs auf, so dafs wieder die gewöhnlichen Bedingungen der Flüchtigkeit Geltung gewinnen. (C. r. **102.** 768—72. [29.*] März.)

Harold B. Dixon, *Über die Verbrennung von Cyan.* Als der Vf. vor einigen Jahren beobachtete, dafs ein elektrischer Funken durch ein wohl getrocknetes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff schlagen konnte, ohne eine Explosion zu veranlassen, machte er auch einige Versuche mit trocknem Cyan und Sauerstoff. Auch hier schien keine Explosion einzutreten. Neuere Versuche haben ihm aber gezeigt, dafs dieser negative Erfolg nicht durch die Abwesenheit von Feuchtigkeit, sondern durch die ungenügende Temperatur des Funkens veranlafst wird. Ein Funken von 1 mm Länge kann durch ein Cyansauerstoffgemenge ohne Explosion und ohne wahrnehmbare Zersetzung des Cyans hindurchschlagen. Dagegen tritt eine sehr heftige Explosion ein, und zwar selbst in einem Gemenge, welches zwei Monate lang in Berührung mit Phosphorsäureanhydrid gestanden hat, sobald der Funken stärker ist. Ein gleiches Gemenge, welches mit einem Stück Kali in Berührung gewesen war, explodierte ebenfalls sehr heftig.

Ferner fand der Vf., dafs die Anfangsrate der Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit der Gegenwart von Wasserdampf rasch zunimmt, während unter gleichen Umständen in einem Cyanwasserstoffgemenge die Anfangsrate durch Zusatz von Wasserdampf vermindert wird. Es scheint demnach sicher, dafs die Explosion in letzterem Falle nicht von der Gegenwart des Wasserdampfes abhängt, sondern dafs dieser vielmehr nur als Verdünnungsmittel wirkt.

Der Vf. hat weiter gezeigt, dafs, wenn in einem gut getrockneten Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff ein Platindraht zur Rotglut erhitzt wird, das Glühen desselben noch kurze Zeit fortdauert, und dafs eine vollständige Verbindung der beiden Gase ohne sichtbare Flamme eintritt. Ganz dieselbe Erscheinung wurde in einem Cyansauerstoffgemenge beobachtet; der Draht glüht hell und das Cyan wird vollständig zu Kohlensäure oxydiert. Die Röhre füllt sich mit orange Dämpfen, sowohl wenn zu viel, als auch wenn zu wenig Sauerstoff da ist. In letzterem Falle jedoch in geringerem Mafse. Um einen glühenden Draht ist keine Flamme sichtbar. Wird der Draht blofs zur Dunkelrotglut erhitzt, so scheint keine Einwirkung stattzufinden. Unterbricht man den Strom, so kühlt sich der Draht sofort ab, hat aber die Einwirkung einmal begonnen, so fährt er noch eine halbe Minute nach Unterbrechung des Stromes fort zu glühen. (Chem. N. **53.** 164. 2. April. [18. März.] London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 384—91.)

Albert Haller, *Einwirkung von alkoholischem Kali auf Harnstoff, Schwefelharnstoff und einige substituierte Harnstoffe.* Bekanntlich kann man die Urethane als Äther der Carbaminsäure betrachten, während der Harnstoff selbst das Diamid der Kohlensäure ist. Ferner ist bekannt, dafs unter dem Einflusse von wässerigem Kali die Urethane und die Harnstoffe wie Amide zersetzt werden und sich in Kohlensäure und Ammoniak oder Derivate des Ammoniaks spalten. Nun hat der Vf. bei seinen Untersuchungen über das Campholurethan (**81.** 552 und **85.** 362) beobachtet, dafs dieses beim Erhitzen mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilösung sich in Cyankalium und Camphol spaltet nach der Gleichung:

$$CO{<}^{NH_2}_{OC_{10}H_{17}} + KHO = CONK + C_{10}H_{18}O + H_2O.$$

Diese Reaktion beschränkt sich nicht ausschliefslich auf das Campholurethan, denn

wie sich aus der Abhandlung von Arth (n. Nr. 24) ergiebt, scheint sie für alle Urethane zu gelten. Dieses Verhalten der Carbaminsäureäther hat den Vf. veranlaſst, die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Harnstoff, Schwefelharnstoff und einige andere substituierte Harnstoffe zu studieren.

Man erhitzte in geschlossenen Röhren 2—2,5 g Substanz mit der theoretischen Menge Kali und 20 g absolutem Alkohol im Wasserbade 12 Stunden lang. Die Röhre zeigte sich nach dem Erkalten im Innern mit Krystallen von cyansaurem Kalium ausgekleidet, welche durch eine Kalibestimmung und durch Umwandlung in Harnstoff charakterisiert wurden. Von letzterem bestimmte man den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Quecksilbernitrat und unterbromigsaures Natron. Die Flüssigkeit in der Röhre wurde destilliert und das Destillationsprodukt in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgefangen, letzteres dann konzentriert, mit Platinchlorid versetzt und das erhaltene Chloroplatinat analysiert.

Harnstoff. Hierzu wurde sowohl natürlicher, als auch nach Wöhler's Verfahren bereiteter künstlicher Harnstoff benutzt. In beiden Fällen waren die Resultate gleich. Der Harnstoff spaltete sich in der alkoholischen Kalilösung in Kaliumcyanat, Ammoniak und Wasser:

$$CON_2H_4 + KHO = CONK + NH_3 + H_2O.$$

Die Reaktion geht so glatt von statten, daſs bei einem Versuche aus 2,5 g Harnstoff 2,5 g Cyanat, gemengt mit kleinen Mengen Kaliumcarbonat, erhalten wurden, anstatt 3,3 g nach der Theorie.

Äthylharnstoff. Dieser wurde nach der Methode von Würtz aus isocyansaurem Äthyl und Ammoniak und durch Wechselzersetzung von Kaliumcyanat und Äthylaminsulfat dargestellt. Die erhaltenen Produkte schmolzen beide bei 92° und verhielten sich gegen alkoholisches Kali ganz gleich. Sie spalten sich in Kaliumcyanat, Äthylamin und Wasser:

$$CON_2H_3C_2H_5 + KHO = CONK + C_2H_5NH_2 + H_2O.$$

Unsymmetrischer Diäthylharnstoff, zuerst von Volhard (1863) dargestellt und später von Franchimont genauer untersucht, wurde nach den Angaben des letzteren bereitet. Er schmilzt bei 70° und giebt mit Mercurinitrat keinen Niederschlag. Unter den obigen Bedingungen spaltet er sich in Kaliumcyanat, Diäthylamin und Wasser nach der Gleichung:

$$CON_2H_2(C_2H_5)_2 + KHO = CONK + NH(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

Schwefelharnstoff. Nach den Untersuchungen von Volhard wandeln sich der Schwefelharnstoff und das mit ihm isomere Ammoniumsulfocyanat ineinander um, wenn man sie auf 160—170° erhitzt. Der Vf. hat gefunden, daſs diese Umwandlung schon unter 100° beginnt, wenn man den Schwefelharnstoff in alkoholischer Lösung ohne Kali erhitzt. Setzt man die theoretische Menge Kali hinzu und erhält das Gemenge wenigstens 12 Stunden lang bei der Temperatur des Wasserbades, so ist die Reaktion eine verwickeltere. Es entstehen Ammoniumsulfocyanat und Ammoniumsulfid, und ein groſser Teil des Schwefelharnstoffes bleibt unangegriffen.

Isocyansäure- und Isocyanursäureäthyläther. Da man beide Verbindungen aus Cyankalium erhält, so war es interessant zu sehen, wie sie sich gegenüber von Kali und absolutem Alkohol verhalten würden. Anstatt sich in Kaliumcyanat, Kaliumcyanurat und Alkohol zu spalten, geben sie dieselben Zersetzungsprodukte wie mit wässerigem Kali, nämlich Kaliumcarbonat und Äthylamin. Diese Untersuchungen zeigen, daſs der Harnstoff und die substituierten Harnstoffe von den Formeln $CON_2.H_3R$ und $CO<^{NR_2}_{NH_2}$ in alkoholischer Flüssigkeit der umgekehrten Reaktion unterliegen, wie diejenigen, durch welche sie entstehen. Hiernach kann man veranlaſst sein, dem Harnstoffe die Konstitutionsformel: $C\begin{Bmatrix}O\\NNH_4\end{Bmatrix}$, oder, was auf dasselbe herauskommt: $N\begin{Bmatrix}CO\\NH_4\end{Bmatrix}$ zu geben, eine Formel, die schon von Gautier vorgeschlagen worden ist. Die Monalkylharnstoffe und die nicht symmetrischen Dialkylharnstoffe würden dann die Formeln:

$$N\begin{Bmatrix}CO\\NH_3R\end{Bmatrix} \text{ und } N\begin{Bmatrix}CO\\NH_2R_2\end{Bmatrix}$$

haben.

Zu bemerken ist allerdings, daſs diese Harnstoffformel der Konstitution der symmetrischen Dialkylharnstoffe keine Rechnung trägt, welche sich sehr glatt aus der bekannten Harnstoffformel ergiebt.

Der Vf. gedenkt, diesen Gegenstand noch weiter zu verfolgen. (C. r. **102**. 974—76. [27.*] April.)

R. Meldola, *Über die Konstitution der Naphtalinderivate*. Der Vf. erklärt sich mit der Begründung, welche STALLARD (S. 197) für die Konstitution der Bromphtalsäure vom Schmelzpunkte 174—176°, giebt:

$$CO_2H : CO_2H : Br = 1:2:3$$

völlig einverstanden.

Zu demselben Schlusse ist in der That fast gleichzeitig mit STALLARD auch GUARESCHI (Atti de R. accad. de Sc. de Torino **21**. vom 24. Jan.) gelangt, indem er eine Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkte 124° (Anhydrid, Schmelzp. 124—125,5°) durch Oxydation von γ-Dichlornaphtalin erhielt. Die Konstitution dieser Chlorphtalsäure ist analog der von SMITH, GUARESCHI und dem Vf. dargestellten Bromphtalsäure und der isomeren Säure von ALÈN, welche die Konstitution:

$$CO_2H : CO_2H : Cl = 1:2:4$$

hat und bei höherer Temperatur schmilzt (148° nach ALÈN und 130—134° nach KRÜGER).

Durch diesen Nachweis wird es nötig, die Formel von GUARESCHI's Nitrobromnaphtalin (Schmelzp. 122,5°), welche STALLARD vorschlägt, zu modifizieren. Ebenso müssen die von dem Vf. für das Dibromnaphtylamin und dessen Derivate (Schmelzpunkt 105°) gegebenen Formeln korrigiert werden, und zwar wie folgt:

Dibromnaphtylamin, Schmelzp. 105°, $Br : Br : NH_2 = 1' : 1 : 3$,
Dibromnaphtalin, Schmelzp. 74°, $Br : Br = 1 : 1'$,
Tribromnaphtalin, Schmelzp. 110°, $Br : Br : Br = 1 : 1' : 3$.

Die alternative Formel $Br : Br : NH_2 = 1' : 4 : 2$ für das Dibromnaphtylamin ist ausgeschlossen, weil dasselbe kein γ-Dibromnaphtylamin durch Ersetzung der NH_2-Gruppe durch H giebt.

Das Dibromnaphtylamin vom Schmelzpunkte 101—102° (Philos. Magaz. 1885. 514) muſs in Übereinstimmung damit die Konstitution:

$$NH_2 : Br : Br = 1:3:3' \text{ oder } 1:3:2'$$

erhalten, doch läſst sich zur Zeit noch nicht entscheiden, welche dieser beiden Formeln die richtige ist. Daſs das zweite Bromatom in dem unsubstituierten Kerne nicht eine α-Stellung einnimmt, folgt daraus, daſs man daraus durch Oxydation keine 1 : 2 : 3 Bromphtalsäure erhält. Da ferner dieses Dibromnaphtylamin bei der Oxydation nur eine geringe Spur von Phtalsäure giebt, so scheint daraus hervorzugehen, daſs das zweite Bromatom nicht in den substituierten Kern tritt. Der Vf. besitzt nicht mehr genug von dem Dibromnaphtylamin, um einen Oxydationsversuch damit auszuführen, doch fand er in seinem Laboratorium Notizen, daſs die Oxydation mit verschiedenen Präparaten zweimal und stets mit demselben Resultate vorgenommen worden ist.

Die kleine Menge Phtalsäure, welche sich gebildet hat, scheint für die Formel $Br : Br : NH_2 = 3:2:1$, welche die einzige, noch annehmbare wäre, nicht zu sprechen.

Der einzige Widerspruch, welcher jetzt noch zu lösen übrig bleibt, besteht in der anscheinenden Identität der zwei Dibromnaphtaline vom Schmelzpunkte 74°. Der Vf. hat die Proben, die er davon noch in Besitz hatte, von neuem geprüft, und soweit Schmelzpunkt und Krystallform als Identitätsbeweise angesehen werden können, sind diese beiden Dibromnaphtaline voneinander in der That nicht zu unterscheiden; nichtsdestoweniger können sie isomer sein, da der Vf. gezeigt hat (Philos. Trans. 1885. 516), daſs Naphtalinderivate, welche man bestimmt als isomer kennt, doch dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt besitzen können. Die Frage kann nur durch eine wiederholte Untersuchung der Derivate der fraglichen Dibromnaphtaline entschieden werden, wozu der Vf. aber kein genügendes Material besitzt.

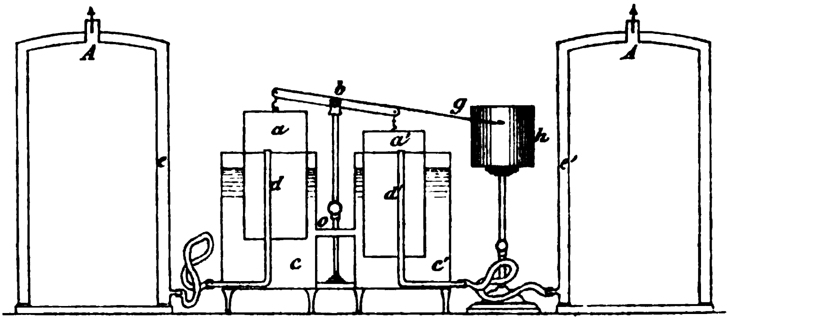
Die von H. v. PECHMANN (Ber. Chem. Ges. **12**. 2126) benutzte Bromphtalsäure mag die Metaverbindung gewesen sein, indem die Bildung des Erythroxyanthrachinons aus der entsprechenden Brombenzoylbenzoesäure die Folge einer intermolekularen Wanderung nach der Orthostellung innerhalb des schmelzenden Kalis war.

Bei dieser Gelegenheit hebt der Vf. hervor, daſs das Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 68°), welches CANZONERI (Gazz. Chim. Ital. **12**. 424) aus SMITH's Monobrom-β-Naphtol erhielt, wahrscheinlich identisch mit dem von dem Vf. (Philos. Trans. 1883. 5) beschriebenen o-Dibromnaphtalin ist.

Dies wurde dadurch bewiesen, dafs nach den Untersuchungen von BEILSTEIN und KURBATOW (LIEB. Ann. **202**. 228) das β-Dinitronaphtalin (Schmelzp. 176°) beide NO_2-Gruppen in demselben Benzolringe, und zwar wahrscheinlich in der Metastellung (JACOBSON, Inaugural-Dissertat. 1882. 37) enthält. Wenn dies so ist, so ist das ζ-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 83°), welches ATTERBERG (Ber. Chem. Ges. **9**. 1730) durch Einwirkung von PCl_5 auf dieses Dinitronaphtalin erhielt, mit dem vom Vf. (Ber. Chem. Ges. **12**. 1962) beschriebenen Metadibromnaphtalin (Schmelzp. 64°) analog. (Chem. N. **53**. 164—65. 2. April. [18. März.] London, Chem. Soc.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. d'Arsonval, *Selbstregistrierender Apparat zur Aufzeichnung der von einem lebenden Wesen entwickelten Kalorien.* Der Vf. hat schon auf die Wichtigkeit der Kalorimetrie in der Physiologie hingewiesen. Das Thermometer allein ist ungenügend, um die Veränderungen der Wärmeentwicklung im lebenden Tiere anzugeben, weil ein Tier nicht in der Weise ausstrahlt, wie ein lebloser Körper. Durch die Thätigkeit der vasomotorischen Nerven ist der Wärmeverlust an der Peripherie des Körpers in jedem Augenblicke ein anderer, je nachdem die Kapillaren in der Haut mehr oder weniger ausgedehnt und mit Blut erfüllt sind. Eine Erniedrigung der zentralen Temperatur entspricht nicht immer einer geringeren Wärmeproduktion, und umgekehrt, was der Vf. durch Versuche mit lackierten und eingeölten Tieren nachgewiesen hat. Die Zentraltemperatur eines mit Öl eingeriebenen Kaninchens sinkt bedeutend, und dennoch entwickelt das Tier im Kalorimeter zwei- bis dreimal soviel Wärme, als im normalen Zustande. Die Vögel, deren



Zentraltemperatur 4—5° höher ist, als die der Säugetiere, entwickeln trotzdem bei gleichem Gewichte und gleicher Oberfläche nicht mehr als die letzteren, was der Vf. durch kalorimetrische Versuche gezeigt hat, im Widerspruch mit der geltenden Meinung. Andererseits hat er gezeigt, dafs bei gleicher Temperatur das Emissionsvermögen der menschlichen Haut von dem einfachen bis auf das dreifache variieren kann, je nachdem sie trocken oder fettig ist.

Aus allen diesen Gründen kann allein die direkte Kalorimetrie genaue Aufschlüsse über die Veränderungen in der Wärmeentwicklung und über die verschiedenen Bedingungen, wodurch dieselbe modifiziert wird, geben.

Um die Phasen dieser Wärmeproduktion in kontinuierlicher Weise und ohne Korrektion zu registrieren, hat der Vf. den in der obenstehenden Figur abgebildeten Apparat konstruiert. Derselbe besteht aus zwei leichten Metallglocken *a a'*, welche an einem Wagebalken *b* im Gleichgewichte hängen. Jede Glocke taucht in ein mit Wasser gefülltes Reservoir *cc'*, in dem sich eine zentrale Röhre *dd'* befindet, welche über dem Wasserspiegel endigt und mit dem Hohlraume eines der Luftkalorimeter *ee'* kommuniziert. Wenn durch eine Wärmequelle die Temperatur der Luft innerhalb des einen Kalorimeters erhöht wird, so dehnt die Luft sich aus und hebt die entsprechende Glocke. Sind beide Kalorimeter gleichmäfsig erwärmt, so befinden sich die Glocken im Gleichgewichte und der Wagebalken bleibt horizontal. In dieser Weise ist der Apparat den Veränderungen der Temperatur und des Druckes der äufseren Luft entzogen. Die beiden Wasserreservoire kommunizieren miteinander durch eine Röhre *o*, wodurch die beiden Wasserspiegel sich immer in gleicher Höhe befinden.

Um die Veränderungen in der Wärmeentwicklung zu registrieren, ist die eine Seite des Wagebalkens durch einen Hebel *g* verlängert. Dieser endigt in einen Stift, der auf einer Trommel schleift; letztere bewegt sich in 24 Stunden einmal um ihre Axe. Die Länge des Hebels und die Kapazität der Glocken sind so bemessen, dafs der Zeichenstift sich für je eine in einer Stunde entwickelte Kalorie um 1 cm hebt; übrigens kann man leicht jede beliebige Empfindlichkeit herstellen. Durch einen (in der Figur nicht gezeichneten) Aspirator wird eine Luftzirkulation unterhalten, auch kann man dadurch zugleich den absorbierten Sauerstoff und die entwickelte Kohlensäure messen. Soll der Versuch länger, z. B. eine oder mehrere Wochen fortgesetzt werden, so setzt man den Cylinder auf, der in acht Tagen eine Umdrehung macht.

Der Vf. beschreibt ferner ein *thermo-elektrisches Kalorimeter*, welches aus zwei thermoelektrischen Elementen (Kupfer, Eisen) besteht. Das eine derselben ist hohl gearbeitet und umgiebt das Tier. Das andere ist von Luft umgeben. Durch die Wärmeausstrahlung des Tieres auf die Lötung des umgebenden Elementes wird die entwickelte Wärme gemessen. (C. r. **102**. 799—803. [5.*] April.)

U. Gayon und **E. Dubourg**, *Über die anormale Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen aus Hefe- und Schimmelpilzen.* Wenn man Bierhefe in Wasser verteilt und filtriert, so enthält das Filtrat nur einige Prozent von den stickstoffhaltigen Substanzen der Hefe. Diese sind durch Wärme unkoagulierbar, werden aber durch einen grofsen Überschufs von Alkohol gefällt und geben das Invertin oder die Sucrase.

Wendet man statt Wasser gesättigte Salzlösungen an, so bereichert sich das Filtrat an Eiweifskörpern, welche je nach den angewendeten Substanzen vollkommen unkoagulierbar oder teilweise koagulierbar unter dem Einflusse von Wärme und Säuren sind. In der folgenden Tabelle sind die Mengen dieser Stoffe, auf 100 Teile der stickstoffhaltigen Substanz der Hefe berechnet, verzeichnet.

	Albumin		
	koagulierbar	unkoagulierbar	zusammen
Natriumphosphat	8,8	12,6	21,4
Kaliumacetat	16,5	12,6	29,1
Neutrales Kaliumoxalat	17,6	12,1	29,7
Calciumchlorid	0,0	24,7	24,7
Kaliumjodid	0,0	18,7	18,7
Brechweinstein	0,0	14,3	14,3
Natriumsulfat	0,0	7,7	7,7
Magnesiumsulfat	0,0	8,2	8,2
Neutrales Kaliumtartrat	0,0	9,1	9,1

Die mit Salzlösungen behandelte Hefe kann noch einen beträchtlichen Anteil ihrer stickstoffhaltigen Substanzen an Wasser abgeben. In der folgenden Tabelle sind wiederum die prozentischen Mengen Albumin verzeichnet, welche nach 24stündiger Berührung der mit den betreffenden Salzlösungen behandelten Hefe durch Wasser gelöst werden.

	Albumin		
	koagulierbar	unkoagulierbar	zusammen
Natriumphosphat	14,3	20,9	35,2
Kaliumacetat	5,5	23,1	28,6
Neutrales Kaliumoxalat	9,3	25,3	34,6
Calciumchlorid	0,0	24,2	24,2
Kaliumjodid	0,0	36,8	36,8
Brechweinstein	0,0	12,1	12,1
Natriumsulfat	17,6	14,3	31,9
Magnesiumsulfat	19,8	21,4	41,2
Neutrales Kaliumtartrat	34,1	28,0	62,1

Für das neutrale Kaliumtartrat ist diese Eigenschaft bereits durch Dumas im Jahre 1872 in dessen Untersuchungen über die Alkoholgärung beschrieben worden.

Die meisten löslichen Substanzen wirken ebenso wie die obengenannten Salze. Die

Alkohole verdienen eine besondere Erwähnung. Hefe, welche mit Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Oktylalkohol, mit Glykol oder Glycerin behandelt ist, tritt an Wasser koagulierbares Eiweifs ab, wird sie dagegen mit normalem Propyl-, Butyl- oder Isobutylalkohol behandelt, so giebt sie unkoagulierbares Eiweifs.

Die Menge der von der Hefe secernierten Substanzen hängt unter sonst gleichen Umständen von der Natur, vom Alter, von der Konzentration der Flüssigkeit, der Dauer des Experimentes etc. ab. Eine Hefe, welche einen Teil ihrer stickstoffhaltigen Verbindungen abgeschieden hat, ist in ihrem Aussehen, ihrer Gröfse und ihren Lebensverhältnissen stark verändert. Bald ist sie getötet, bald, z. B. bei der Behandlung mit Brechweinstein, Kaliumtartrat, Glykol oder Glycerin, bleibt sie lebend und erhält sich leicht, wenn man sie in Zuckerlösungen bringt.

Die gröfsere Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen unter dem Einflusse konzentrierter Salzlösungen ist von einer Zunahme der Produktion von löslichem Ferment begleitet.

Vergleicht man z. B. die Mengen Invertzucker, welche durch die Waschwässer einerseits einer mit Kaliumtartrat, und andererseits einer blofs mit Wasser behandelten Hefe gebildet werden, so erhält man:

	Nach 4 Stunden	Nach 24 Stunden
Mit Kaliumtartrat behandelte Hefe . . .	17,32 g	39,10 g
Mit Wasser behandelte Hefe	1,32 g	9,08 g

Die verschiedenen Arten inversiver Hefe, welche vom Vf. untersucht wurden, nämlich Bierhefe, Weinhefe, Saccharomyces Pastorianus etc., haben alle das gleiche Resultat ergeben: reichliche Sekretion von Albumin und Sucrase; die nicht inversiven Hefen dagegen, wie Saccharomyces apiculatus, S. Würtzii, S. Rouxii etc. verhielten sich indifferent gegen Salzlösungen und haben an diese keine gröfseren Mengen stickstoffhaltiger Substanz abgegeben, als an destilliertes Wasser.

Die Hefe von Duclaux (*Mycolevure*), welche, wie Fernbach und die Vff. nachgewiesen haben, kein lösliches Ferment secerniert, verhält sich gegen koagulierte Lösungen genau wie die nicht inversiven Hefen.

Die Schimmelpilze teilen sich ebenfalls in bezug auf ihr Inversionsvermögen in zwei Gruppen. Dementsprechend haben diejenigen Spezies, welche Rohrzucker invertieren, z. B. *Penicillium glaucum*, Sterigmatocystis nigra, eine reichliche Abscheidung stickstoffhaltiger Substanzen geliefert, wenn sie mit neutralem Kaliumtartrat behandelt wurden; die anderen, z. B. die Mucor, haben keine Veränderung erlitten. Das Inversionsvermögen einer Hefe- oder Schimmelpilzzelle scheint hiernach an die Leichtigkeit gebunden zu sein, mit welcher ihre Membran Eiweifs diffundieren läfst. (C. r. **102.** 978—80. [27.*] April.)

C. Timiriazeff, *Das Chlorophyll und die Reduktion der Kohlensäure durch die Pflanzen.* Behandelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit naszierendem Wasserstoff (Zink und Essigsäure), so erhält man ein Reduktionsprodukt von strohgelber Farbe, wenn die Lösung verdünnt ist. War diese aber konzentriert, so ist die Farbe im Tageslichte rotbraun und im Lampenlichte schön rubinrot. Das Spektrum dieser Substanz ist besonders durch die Abwesenheit der Bande I im Rot, welche man bis jetzt als besonders charakteristisch für alle Chlorophyllderivate gehalten hat, ausgezeichnet. Eine andere bemerkenswerte Eigentümlichkeit dieses Spektrums ist eine breite Bande, welche den Ort der Bande II und der beiden Intervalle zwischen I und II und zwischen II und III einnimmt. Es wird sich weiter zeigen, welches Interesse sich an diese Bande knüpft.

Eine wesentliche Eigenschaft dieses Farbstoffes ist aber die, dafs er an der Luft rasch grün wird, also wieder in Chlorophyll übergeht; er ist also offenbar ein Körper, der dem in den Pflanzen vorkommenden analog ist; denn nur durch Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes werden die etiolierten Pflanzen wieder grün. Die Begierde dieses Körpers, sich des Sauerstoffes zu bemächtigen, ist aufserordentlich grofs; die Erscheinung der Bande I, welche als das erste Zeichen der Oxydation zu betrachten ist, tritt sozusagen momentan auf, und zwar selbst in einer Atmosphäre, welche nur Spuren von Sauerstoff enthält, so dafs man sich einer solchen Lösung als eines höchst empfindlichen Reagens zum Nachweis minimaler Spuren von Sauerstoff bedienen kann. Da diese Substanz jedenfalls ein Reduktionsprodukt des grünen Prinzips im Chlorophyll, welches der Vf. im Jahre 1869 unter dem Namen *Chlorophyllin* beschrieben hat, ist, so könnte man dafür vorläufig den Namen *Protochlorophyllin* oder kürzer *Protophyllin* einführen.

Die Lösungen des Protophyllins lassen sich nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. Überträgt man den Inhalt derselben in Röhren, welche durch Quecksilber geschlossen sind, so geht die Farbe sofort in Grün über. Es ist also ein höchst energisches Reduktionsmittel, durch dessen Vermittlung die Reduktion der Kohlensäure in den grünen Teilen der Pflanze erklärt werden kann. In der That färben sich solche Lösungen von

UNIVERSITY CALIFORNIA

Protophyllin in geschlossenen Röhren, die zugleich Kohlensäure enthalten, im Sonnenlichte rasch grün, infolge von Chlorophyllbildung, während andere Röhren mit gleicher Füllung in der Dunkelheit ihre Farbe und ihr charakteristisches Spektrum unbegrenzt lange beibehalten, und andererseits Röhren mit Protophyllinlösung und Wasserstoff gefüllt, ihre optischen Eigenschaften im Lichte ebenso wenig ändern, als in der Dunkelheit. Darf man hieraus bereits schliefsen, dafs diese Bildung von Chlorophyll, diese Oxydation, auf Kosten der Kohlensäure erfolgt? Darf man sich schon mit der Hoffnung schmeicheln, endlich das Problem: „Reduktion der Kohlensäure durch das Licht unter Mitwirkung des Chlorophylls aufserhalb des lebenden Organismus", gelöst zu haben. Der Vf. wagt dies nicht zu behaupten, solange genaue Angaben über die Zusammensetzung des zurückbleibenden Gases fehlen; andererseits würde es freilich schwierig sein, eine genügende Erklärung des eben beschriebenen Verhaltens aufzufinden. Jedenfalls ist durch diese Versuche zum ersten Male gezeigt, dafs eine Chlorophylllösung im Lichte entstehen kann, anstatt zerstört zu werden, und dies ist gerade diejenige Eigentümlichkeit, welche kürzlich Jodin (S. 181. Berichtigung: S. 181 Z. 16 v. u., statt reservieren lies konservieren und S. 182 Z. 10 v. o., statt photochemische oxydierbare lies photochemisch oxydierbare) als eine ausschliefsliche Fähigkeit des lebenden Organismus in Anspruch genommen hat.

Die Frage liegt nahe, ob diese Substanz in der lebenden Pflanze existiert. Nimmt man nur auf das Spektrum Rücksicht, so könnte man annehmen, dafs die Differenz zwischen dem Spektrum des grünen, frisch aus Blättern extrahierten und des durch langsame Oxydation modifizierten Chlorophylls nur durch die hier in Frage stehende Substanz verursacht wird. In der That wird diese Differenz hauptsächlich durch die Aufhellung der beiden Intervalle charakterisiert, welche zwischen den Banden I und II und II und III liegen, und man könnte sich über diese Eigentümlichkeit Aufschlufs geben, wenn man annimmt, dafs das Protophyllin, dessen breite Absorptionsbande, wie angegeben wurde, genau die Stelle dieser beiden Intervalle einnimmt, oxydiert wurde. Indessen möchte der Vf. hieraus vielmehr auf eine Verbindung der beiden Substanzen als auf eine blofse Superposition ihrer Spektren schliefsen. Übrigens ist das Protophyllin nicht die einzige Substanz, die sich unter den beschriebenen Bedingungen bildet. Setzt man die Reaktion weiter fort, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Säure oder auch einer Mineralsäure, so tritt eine neue Substanz auf, welche ebenfalls durch ein gut bestimmtes Spektrum charakterisiert ist, und das Endresultat ist eine vollständige Entfärbung und Zerstörung des Farbstoffes. Nur wenn man die Reduktion im ersten Stadium unterbricht, läfst sich durch eine darauffolgende Oxydation die mehr oder weniger vollständige Regeneration des Chlorophylls wieder bewirken; je weiter man dagegen die Reduktion fortsetzt, um so geringer werden die Mengen des später wieder hergestellten Chlorophylls, was auf eine partielle Zerstörung des Farbstoffes durch eine zu energische und zu lange fortgesetzte Reduktion hinweist. Dies ist die Ursache, welche das Studium dieser so verwickelten Umwandlungen aufserordentlich erschwert, da alle Operationen in einer vollkommen sauerstofffreien Atmosphäre ausgeführt und fortwährend durch das Spektroskop kontrolliert werden müssen. (C. r. **102**. 686—89. [22.*] März.)

R. Warington, *Über den Einflufs des Gipses auf die Nitrifikation.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 758—61.)

Georges Hayem, *Neue Untersuchungen über die Substanzen, welche das Hämoglobin in Methämoglobin umwandeln.* Die Substanzen, welche diese Wirkung üben, sind zahlreich; es sind: Nitrite (von Amyl und Natrium), Chlorate (von Kalium und Natrium), Ferricyanide (von Kalium und Natrium). Kaliumpermanganat, Pyrogallussäure, Kairin, Thallin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Osmiumsäure, Jod, Brom, Terpentinöl, Äther etc. Sie wirken verschieden auf das Blut ein. Läfst man die chemische Wirkung beiseite, so läfst sich für die toxische Wirkung ein Gesichtspunkt in der Art und Weise finden, in welchen die genannten Substanzen verändernd auf das Blut einwirken. Die einen wandeln den Farbstoff desselben um und lassen die anatomischen Elemente unverändert, die anderen dagegen alterieren die Struktur der Blutkörperchen und zerstören sie mit verschiedener Energie.

Die Körper der ersten Klasse verwandeln das Hämoglobin innerhalb der roten Blutkörperchen selbst in Methämoglobin. Hierauf beschränkt sich ihre Wirkung. Diese Umwandlung ist immer partiell, wenigstens wenn man nicht mit sehr beträchtlichen Mengen aufserhalb des Organismus arbeitet. Bei den Tieren tritt der Tod ein, bevor alles Hämoglobin umgewandelt ist. Zu dieser Klasse gehören das Amylnitrit, wenn es zu Inhalationen gebraucht wird, und das Kairin (das Chlorhydrat).

Die zweite Klasse umfafst diejenigen Substanzen, welche zugleich die Blutkörperchen zerstören. Diese zerfallen wiederum in Untergruppen, welche der Vf. aufzählt. Er knüpft

hieran eine Theorie über die Art dieser Wirkungen, auf welche wir verweisen. (C. r. **102**. 698—700. [22.*] März.)

G. **Hüfner**, *Wirkt ausgekochtes, völlig sauerstofffreies Wasser zersetzend auf Oxyhämoglobin?* Versuche zur Beantwortung dieser Frage wurden hauptsächlich deshalb angestellt, um Aufklärung darüber zu erhalten, ob sauerstoffhaltiger Blutfarbstoff schon an ausgekochtes Wasser seinen Sauerstoff abgiebt. Wäre das der Fall, so dürfte eine Lösung von Oxyhämoglobin, die durch Verdünnen von 1 ccm sauerstoffgesättigten Blutes mit etwa 160 ccm luftfreien Wassers bewirkt worden, nicht mehr das Spektrum des reinen Oxyhämoglobins, sondern müfste dasjenige eines Gemenges von Hämoglobin und Oxyhämoglobin zeigen. Diese Möglichkeit ist dem Vf. schon wiederholt als Einwand gegen die von ihm vorgeschlagene Methode, den Sauerstoffgehalt des Blutes spektrophotometrisch zu bestimmen, entgegengehalten worden. Eine solche Vermutung liegt in der That nahe, da die Tension des Sauerstoffes, bei welcher in Wasser gelöstes Oxyhämoglobin eine Dissociation zu erleiden beginnt, etwa zwischen 20 und 25 mm Quecksilberdruck liegt. Diese Spannung wird aber in Wasser von 20° erst dann erreicht sein, wenn es 0,13 ccm Sauerstoff absorbiert hat; im luftfreien Wasser könnte demnach eine Dissociation des Oxyhämoglobins stattfinden und erst dann stille stehen, wenn obige Sauerstoffmenge entwickelt ist. Das Spektrum einer solchen Lösung müfste dann ein gemischtes sein.

Diese Erwartung trifft indessen thatsächlich niemals zu. Die Farbe der Lösung bleibt auch bei sorgfältigster Ausführung des Versuchs vollkommen arteriell, und namentlich die photometrische Untersuchung beweist völlige Abwesenheit jeglichen reduzierten Farbstoffes. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 218—26.)

J. **Seegen**, *Gärungsfähige reduzierende Substanzen im Blute.* (Pflüger's Archiv **37**. 369; Med. C.-Bl. **24**. 228.)

G. **Rosenfeld**, *Über die Entstehung des Acetons.* (Med. C.-Bl. **24**. 212—13; C.-Bl. 1885. 873.)

7. Analytische Chemie.

P. **Degener** und **Schweitzer**, *Über das Vorkommen und den qualitativen Nachweis der An- und Abwesenheit von Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker.* Die Vff. bedienen sich bei ihrer Methode zur Untersuchung von Rübensäften etc. des Soldaini'schen Reagenzes (**76**. 603), welches aus einer alkalischen Lösung von Kupfercarbonat besteht. Die Darstellung desselben geschieht folgendermafsen:

40 g Kupfervitriollösung wurden mit 40 g krystallisierter Soda in Lösung behandelt:

$$(2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = CuCO_3.CuO_2H_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2).$$

Das gefällte basisch kohlensaure Kupfer (15 g) wurde abfiltriert und nach und nach in eine möglichst konzentrierte Lösung von 416 g doppelt kohlensaures Kalium eingetragen. Die ganze Menge der Flüssigkeit wurde auf 1400 ccm gebracht, zwei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und schliefslich von dem nicht gelösten Teile des kohlensauren Kupfers abfiltriert. Das so dargestellte Reagens ist eine tiefblaue Flüssigkeit vom spez. Gewichte 1,185.

Um mit diesem Reagens Invertzucker qualitativ nachzuweisen, ist folgendermafsen zu verfahren.

50 ccm Soldaini'sche Lösung, wie oben bereitet, werden in einem Becherglase im Kochsalzbade fünf Minuten lang erwärmt, dann läfst man 15 ccm Zuckerlösung, wie oben angegeben bereitet, ca. 9,3 g Zucker enthaltend, hinzufliefsen und beläfst das Becherglas noch fünf Minuten im Kochsalzbade unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe. Dann wird rasch abgekühlt, durch ein Papierfilter abfiltriert und letzteres ausgewaschen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Ist der geringe Rückstand auf dem Filter nicht gelb gefärbt, so ist die durch 0,5 mg Invertzucker verursachte Ausscheidung von Kupferoxydul auch deutlich bemerkbar.

Ist der Rückstand merklich gefärbt, so ist der Versuch zu wiederholen, und werden zu dem Ende 30 g zu 50 ccm gelöst, etwa 20 Tropfen Bleiessig zugesetzt und filtriert. Von dem Filtrate werden 25 ccm mit 2,5 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natrium (25 prozentig) versetzt und zum Filtrate 20 ccm (ca. 10 g Zucker entsprechend) zur Untersuchung verwandt.

Handelt es sich um sehr unreine Produkte, wie Rübensäfte und Melassen, so werden 25 ccm von ersteren mit absolutem Alkohol und fünf Tropfen Bleiessig zu 100 ccm auf-

gefüllt, abfiltriert, etwas schwefelsaures Natron zugesetzt, abermals filtriert und der Rest verdampft, bis aller Alkohol verschwunden ist.

Von Melasse werden ca. 20 g mit 15 ccm Wasser verdünnt und die Mischung ebenso behandelt. Bei den Rübensäften wird in den meisten Fällen die Behandlung mit Bleiessig zu entbehren sein. Bei vielen Melassen wird die Klärung mit Alkohol unterlassen werden und nur solche mit Bleiessig vorgenommen werden können.

Regel ist, nicht unnötig das Reagens zu verdünnen. Ohne Not sollen 50 ccm SOLDAINI'scher Lösung nicht zu mehr als 75 ccm verdünnt werden.

Durch quantitative Versuche ist über den Wert dieses Reagens folgendes von den Vffn. nachgewiesen worden.

SOLDAINI'S Reagens für sich, oder mit Wasser verdünnt, gekocht, scheidet kein Kupferoxydul aus. Chemisch reiner Rohrzucker verursacht bei sechs Minuten langem Kochen über freier Flamme oder innerhalb zwölf Minuten im Kochsalzbade keine Reduktion. Das Reagens ist äufserst empfindlich gegen Invertzucker, und man vermag mit 50 ccm desselben bei Abwesenheit von Rohrzucker noch 0,0014 g Invertzucker mit Sicherheit qualitativ auf dem Filter nachzuweisen. Bei Gegenwart von Rohrzucker steigert sich die Empfindlichkeit, bei Anwendung von ca. 6,2 g Rohrzucker auf 50 ccm SOLDAINI'S Lösung auf 0,0005 mg = 0,005 p. c. Invertzucker. Bei fünf Minuten langem Kochen vermag erst ein Gehalt von 0,129 p. c. Ammon die Ausscheidung von Kupferoxydul, durch 0,0019 g Invertzucker in 10 g Zucker bei 50 ccm SOLDAINI'S Lösung verursacht, zu hindern.

Auf Grund der vorstehenden Schlufsfolgerungen können die Vff. behaupten, dafs es zur Zeit keine qualitative Methode zum Nachweis von Invertzucker von gröfserer Empfindlichkeit giebt als die. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **24.** 183—201.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Reinigung von Wasser, von P. F. FRANKLAND. Der Vf. hat die verschiedenen Verfahren der Wasserreinigung, sowie auch die dazu benutzten Stoffe auf ihre Fähigkeit, Mikroorganismen aus dem Wasser zurückzuhalten, untersucht. Er benutzte dazu die Methode zur biologischen Wasseranalyse von KOCH, welche auf Züchtung der Organismen in einem festen Stoffe und nachheriges Bestimmen der nun meist schon durch das Auge sichtbaren Bakterienkolonien beruht. Vf. untersuchte alle wichtigeren Filtrierstoffe und fand hierbei, dafs besonders Koks und Holzkohle ausgezeichnet wirksam zum Entfernen von Mikroorganismen aus Wasser sind. Holzkohlenfilter sind anfangs sehr gut, halten aber nicht so lange an, wie Koksfilter. Die Versuche FRANKLAND'S zeigen, dafs öftere Erneuerung des Filtrierstoffes bei allen Filtern durchaus notwendig ist. Die Reinigung durch Schütteln mit festen Stoffen, wie Holzkohle, Koks und dergl. erwies sich als zu unsicher. Die Erfolge sind je nach Behandlung ganz verschieden; in einzelnen Versuchen zeigte sich sogar bedeutende Vermehrung der Organismen.

Die Reinigung durch chemische Fällung hat der Vf. sowohl im Kleinen als auch im Grofsen bei nach CLARK'S Verfahren mit Kalk arbeitenden Anlagen untersucht. Bei den Versuchen im Kleinen enthielt das Wasser 85 Organismen in 1 ccm. Nach 18 stündigem Stehen hatte sich die Zahl auf 1922 vermehrt. Nach Behandlung mit CLARK'S Verfahren und 18 stündigem Stehen enthielt das Wasser nur noch 42 Organismen in 1 ccm. Die Wasserreinigung nach CLARK erweist sich also nicht nur in chemischer, sondern auch in biologischer Hinsicht als ausgezeichnet. FRANKLAND fand die im Kleinen gefundenen Ergebnisse auch bei Untersuchung des in DUNCAN'S Zuckerfabrik in London und in den Colne Valley Wasserwerken bei Watford behandelten Wassers vollkommen bestätigt. Alle Versuche FRANKLAND'S deuten darauf hin, dafs chemische Fällung eine der besten Methoden zur Entfernung von Mikroorganismen aus Wasser ist.

Wie schon PASTEUR zeigte, sind viele Quellwasser, welche lange durch die Erde durchsickerten, vollkommen frei von organischem Leben. FRANKLAND hat so weit gehende Einflüsse durch natürliche Ursachen nur in einem einzigen Falle gefunden. Die meisten Wasser, welche er untersuchte, zeigten, wenn durch den Gelatineprozefs untersucht, organisches Leben. Nach FRANKLAND'S Ansicht sollte man nach der biologischen Untersuchung nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Art der Organismen Rücksicht nehmen, da viele Arten schwieriger aus dem Wasser zu entfernen sind, als andere. FRANKLAND ist von der Londoner Regierung beauftragt, regelmäfsige biologische Untersuchungen des von den verschiedenen Gesellschaften gelieferten Trinkwassers auszuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 698; Pol. J. **260.** 94—95.)

Kupferkrystalle von der Kupferfällung durch Eisen, von KOSSMANN. Der Vf. hat in der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur Cementkupferschlamm aus der Laugereianstalt der Königshütte, welche auf der Schwefelsäurefabrik der Silesia zu Saarau erfolgte Abbrände von Riotintokiesen extrahiert, vorgezeigt, welcher Schlamm unter dem Mikroskope sich krystallinisch und in den dem Gediegenkupfer eigentümlichen, baumartig verästelten Zwillingsverwachsungen zeigte, bis 80 p. c. reines Kupfer, 18 p. c. aus der Mutterlauge mitgerissenes Eisen, 2 p. c. unlöslichen Rückstand und 30—33 g Silber pro t = 0,003 p. c. enthielt. Man verarbeitet täglich 50 t Abbrände mit 2 p. c. Kupfer, welche 1 t = 20 Ztr. Kupfer und daneben 1,75 kg Silber liefern würden, wenn man, was beabsichtigt wird, die Fällung mit elektrodynamischen Maschinen vornimmt.

Das durch Cementation erhaltene fein zerteilte Kupfer verhält sich für die fernere Verarbeitung und Raffination sehr ungünstig.

Mit Bezug auf die Mitteilung über beobachtete elektrolytisch gefällte Kupferkrystalle auf S. 120 der B.- u. H.-Z. schreibt der Vf. an die Redaktion derselben, daſs von einer hexagonalen Ausbildung wohl nicht die Rede sein könne, es seien die betreffenden Krystalle nach der Oktaederfläche verwachsene Zwillinge, deren Individuen sich unter dem ebenen Winkel von 120°, resp. 60° schneiden. (B.- u. H.-Ztg. **45.** 163.)

Tula oder Niellosilber. Tula ist nur ein anderer Name für Niellosilber. Für seine Darstellung wird folgende Vorschrift gegeben. Es werden 15 g Silber, 90 g Kupfer und 150 g Blei in einem Tiegel geschmolzen und mit einem Stück trockenem Holze bis zur vollkommenen Vereinigung umgerührt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mischt man 750 g Schwefel und 15 g Salmiak unter die Masse und setzt die Erhitzung so lange fort, bis der Überschuſs des Schwefels verflüchtigt ist. Man gieſst dann die Masse in ein Gefäſs aus, dessen Boden mit Schwefelblumen bedeckt ist, und verschlieſst das Gefäſs dicht, damit die Masse bis zum Erkalten den Schwefeldämpfen ausgesetzt bleibt. Hierauf schmilzt man nochmals und gieſst sie dann in Stangen. Zur Hervorbringung der beliebten Verzierungen auf Gold- und Silberarbeiten verfährt man folgendermaſsen: Es wird auf der Oberfläche der zu verzierenden Gegenstände eine beliebige Zeichnung durch Pressen oder Gravieren vertieft angebracht, das Niello in ein möglichst feines Pulver verwandelt, mit einer schwachen Lösung von arabischem Gummi angerieben und sodann mit einem Pinsel in die vertieften oder gravierten Stellen eingestrichen, der Gegenstand vollständig getrocknet und dann entweder über freiem Feuer, oder noch besser in einer Muffel das Niello in Fluſs gebracht oder eingeschmolzen. Hierauf nimmt man den Gegenstand aus der Muffel, und falls das Niello rein und ohne Blasen geschmolzen erscheint, schreitet man zum Polieren, welches auf gleiche Weise wie bei Silber bewirkt wird. (Allgem. Journ. f. Uhrmacherk.; Rep. anal. Chem. **6.** 261.)

Inhalt: d'Arsonval, A., Apparat zur Aufzeichnung der von einem lebenden Wesen entwickelten Kalorien 426. — Bloxam, A. G., Löslichkeit des Schwefels in Alkohol 417. — Degener, P., und Schweitzer, Nachweis von Invertzucker 430. — Ditte, A., Ammoniumvanadate 419. — Dixon, H. B., Verbrennung von Cyan 428. — Gayon, U., und E. Dubourg, Normale Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen 427. — Godefroy, L., Gechlorte Äther 420. — Frankland, P. F., Reinigung von Wasser 431. — Haller, A., Einwirkung von alkoholischem Kali auf Harnstoff 423. — Hayem, G., Substanzen, welche Hämoglobin in Methämoglobin umwandeln 429. — Henry, L., Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile 421. — Hüfner, G., Einwirkung von Wasser auf Oxyhämoglobin 430. — Kossmann, Kupferkrystalle von der Kupferfällung durch Eisen 432. — Lecoq de Boisbaudran, Fluoreszenzbanden $Z\alpha$ und $Z\beta$ 417; Gadolinium 417. — Meldola, R., Naphtalinderivate 425. — Recoura, Umwandlung von Chromchlorür in Chromchlorid 417. 419. — Rosenfeld, G., Entstehung des Acetons 430. — Rosenthal, Th., β-Sulfopropionsäure 419. — Seegen, J., Gärungsfähige Substanzen im Blute 430. — Timiriazeff, C., Chlorophyll 428. — Tula oder Niellosilber 432. — Warington, R., Einfl. des Gipses auf die Nitrifikation 429.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 14 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 24. Chemisches Central-Blatt. 16. Juni 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten nach der Kjeldahl'schen Methode,

von

MAX JODLBAUER.

(Aus dem Laboratorium der königl. Centralversuchsstation für Bayern).

Die Beobachtung KJELDAHL's, dafs bei der Behandlung salpetersaurer Salze mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz einer entsprechenden Menge Zucker 60—80 p. c. des Salpetersäurestickstoffes in Ammoniak übergeführt werden, sprach dafür, dafs die ebenso einfache als genaue KJELDAHL'sche Stickstoffbestimmungsmethode auch für die Bestimmung des Salpeterstickstoffes ausgebildet werden könne. Kürzlich hat nun auch ASBÓTH (**86.** 161) mitgeteilt, dafs bei der Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten mit gutem Erfolge Benzoesäure anstatt des Zuckers zu verwenden sei. In den vier mitgeteilten Versuchen erhielt ASBÓTH in Kalisalpeter um 0,339—0,67 p. c. zu niedrige Resultate und glaubt, diese Differenzen dem Umstande zuschreiben zu müssen, dafs die Benzoesäure gegen Schwefelsäure so beständig sei, dafs die volle Klärung der Flüssigkeit nicht abgewartet werden könne.

Bei von mir mit reinem Kalisalpeter nach der Vorschrift des Genannten ausgeführten Versuchen, an welchen das von ASBÓTH empfohlene Verhältnis von 1,7 g Benzoesäure auf 0,5 g Salpeter eingehalten war, wurden folgende Resultate erzielt:

Angewandte Substanz	Gefunden Prozent N	Dem berechneten Werte (13,86 p. c.) gegenüber zu wenig gefunden
0,5	11,8	2,06
0,3175	13,55	0,31
0,3149	10,9	2,96
0,2389	10,6	3,26
0,4622	8,3	5,56
0,5505	13,47	0,39
0,4783	7,1	6,76
0,5256	11,16	2,7
0,5086	10,73	3,13

Aus dieser Zahlenreihe ergiebt sich, dafs man nach dem Verfahren ASBÓTH's die von ihm erhaltene Minimaldifferenz von ca. 0,3 p. c. wohl erhalten kann, dafs aber bedeutend gröfsere, und zwar immer Minusdifferenzen, die Regel bilden, das

Verfahren ASBÓTH's sonach sehr unzuverlässige Resultate giebt. Das folgende, von mir ausgearbeitete Verfahren der Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten gründet sich auf die Beobachtung KJELDAHL's, daſs der Stickstoff in Aminen bei Behandlung der organischen Substanz nach seinem Verfahren glatt in Ammoniak übergeht. Um nun den Stickstoff der Salpetersäure in Form der Stickstoffwasserstoffgruppe in einer organischen Verbindung zu fixieren, bedient man sich zweckmäſsig des sich leicht nitrierenden Phenols und als Reduktionsmittel des Zinkstaubes.[1] Die Anwesenheit der organischen Substanz allein ist zur vollständigen Reduktion nicht ausreichend, wie ASBÓTH's und meine eigenen Versuche gezeigt haben. Man verfährt in folgender Weise:

0,2—0,5 g Kalisalpeter oder die entsprechende Menge einer anderen salpetersauren Verbindung werden mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 2,5 ccm Phenolschwefelsäure, letztere erhalten durch Auflösen von 50 g Phenol in konzentrierter Schwefelsäure zu 100 ccm Gesamtflüssigkeit, dann mit 2—3 g Zinkstaub und 5 Tropfen einer Platinchloridlösung versetzt, die 0,04 g Platin in einem Kubikzentimeter enthält.[2] Nach etwa vierstündiger, in bekannter Weise vorzunehmender Erhitzung ist die Flüssigkeit farblos und für die Weiterbehandlung und Destillation geeignet. Bei Anwendung eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid (200 g Phosphorsäureanhydrid auf einen Liter konzentrierte Schwefelsäure) ist die Zersetzung schon nach zwei Stunden beendigt; doch werden die Zersetzungskölbchen durch die Phosphorsäure sehr stark angegriffen und in kurzer Zeit unbrauchbar. Die folgenden Kontrollbestimmungen dürften den Beleg für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode ergeben:

Angewandte Substanz g	Gefundene Prozent N	Differenz gegenüber dem berechneten Werte (13,86) in Prozenten N
0,2933	13,85	—0,01
0,2993	13,79	—0,07
0,3038	13,82	—0,04
0,3021	13,78	—0,08
0,1556	13,73	—0,13
0,3051	13,76	—0,10
0,2935	13,75	—0,11
0,5375	13,74	—0,12
0,2949	13,75	—0,11
0,3016	13,81	—0,05
0,4724	13,85	—0,01
0,3724	13,72	—0,14
0,3786	13,76	—0,10
0,3503	13,81	—0,05
0,3800	13,80	—0,06
0,4600	13,85	—0,01
0,4014	13,80	—0,06
0,3908	13,81	—0,05
0,2997	13,85	—0,01
0,4434	13,73	—0,13
0,4086	13,86	—
0,3774	13,82	—0,04

München, Mai 1886.

[1] Anfänglich wurde als Reduktionsmittel Zinnchlorür verwendet, welches indes, weil nicht energisch genug wirkend, den beabsichtigten Zweck nicht vollständig erreichen lieſs.

[2] Platinchlorid in dieser Menge neben Kupferoxyd wendet ULSCH zur Beschleunigung der Oxydation bei der KJELDAHL'schen Methode mit sehr gutem Erfolge an. (Ztschr. für das gesamte Brauwesen 1886. Nr. 5).

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

G. Arth, *Über zwei Eigenschaften der Urethane der Fettreihe.* Vor zwei Jahren hat der Vf. gezeigt, dafs das Äthylcarbamat, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, sich Molekül für Molekül in Kaliumcyanat, Alkohol und Wasser umsetzt (**84.** 325), eine Reaktion, die zuerst von HALLER am Campholcarbamat und später von dem Vf. gemeinschaftlich mit HALLER an dem Mentholcarbamat beobachtet wurde. Seitdem hat der Vf. dasselbe Reagens auf verschiedene andere Carbaminsäureäther der Fettreihe einwirken lassen und in allen Fällen dieselbe Reaktion beobachtet.

Aufser dem Äthylcarbamat wurden die Carbaminsäureäther des Isobutyls, Amyls und Capryls untersucht, welche durch Einwirkung von Chlorcyan auf die entsprechenden Alkohole dargestellt worden waren. Alle diese Verbindungen geben, wenn sie ebenso behandelt werden, wie das Urethan, einen reichlichen Niederschlag von Kaliumcyanat unter Rückbildung des betreffenden Alkohols. Das Kaliumcyanat wurde stets durch Umwandlung in Harnstoff charakterisiert, den man aus Alkohol umkrystallisierte, um den Schmelzpunkt zu bestimmen. Ferner wurde auch das Verhalten desselben zu Mercurinitrat und unterbromigsaurem Natron geprüft.

Die Untersuchung dieser Körper, welche den ersten gesättigten Gliedern der Fettreihe angehören, und deren Verhalten man als typisch anzusehen pflegt, gestattet demnach anzunehmen, dafs die Carbaminsäureäther sich im allgemeinen mit alkoholischem Kali nach der Gleichung zersetzen:

$$CO{<}^{NH_2}_{OC_nH_{2n+1}} + KOH = CONK + H_2O + C_nH_{2n+1}OH.$$

Beim Caprylätber wurde noch eine andere Beobachtung gemacht.

Man weifs bereits, dafs gewisse Carbaminverbindungen durch Einwirkung der Wärme eine teilweise Umwandlung erleiden können, wobei Cyansäure oder Cyanursäure entsteht. So liefert das Natriumcarbamat einen Rückstand, welcher Cyanat enthält; ebenso erhält man aus den Äthern des Borneols und Menthols, wenn man unter gewöhnlichem Druck zu destillieren versucht, einen Rückstand von Cyanursäure. Die Carbamate der ersten gesättigten Alkohole der Fettreihe destillieren dagegen unverändert. Es war nun nicht unwahrscheinlich, dafs die höheren Glieder, welche einen höheren Siedepunkt besitzen, jenes Verhalten der beiden erwähnten Urethane zeigen würden. Aus diesem Grunde stellte der Vf. das, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beschriebene Octylcarbamat durch Einwirkung von Chlorcyan auf Caprylalkohol aus Ricinusöl dar.

Dieser Alkohol giebt, wenn er mit Chlorcyan gesättigt und einige Stunden lang im geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt wird, nach der Rektifikation im Vakuum eine Substanz, welche unter einem Drucke von 20 mm bei 135° übergeht und leicht krystallisiert erhalten werden kann. Dieselbe ist fast unlöslich in siedendem und völlig unlöslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol, aus welchem sie sich in dünnen, farblosen, bei 54—55° schmelzenden Krystallen abscheidet. Durch die Analyse wurde sie als Oktylcarbamat charakterisiert.

Erhitzt man diesen Äther im Ölbade in einer Retorte, so destilliert er gut bei 230 bis 232° über; nachdem die Destillation vollendet ist, findet man im Apparate einen braunen, in Nadeln krystallisierten Rückstand, dessen Gewicht für 8 g Carbamat etwa 0,5 g beträgt. Wird dieser Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so erhält man beim Abkühlen vollkommen weifse Nadeln, welche sich sehr leicht als Cyanursäure erkennen lassen.

Hieraus folgt, dafs die Carbamate des Borneols und Menthols keine Ausnahme von der allgemeinen Regel bilden, sondern das Verhalten der anderen Körper derselben Kategorie zeigen, wenn man sie unter gleichen Bedingungen studiert. (C. r. **102.** 975—78. [27.*] April.)

7. Analytische Chemie.

P. Julius, *Über die Anwendung des Kongorots zum Titrieren von Anilin.* Der durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit Naphtolsulfonsäuren entstehende Azofarbstoff, der

unter dem Namen „Kongorot“ in den Handel kommt, löst sich in Alkohol und in Wasser mit roter Farbe, die durch Säuren in Blau verwandelt und umgekehrt durch Alkalien wieder hergestellt wird. Die Empfindlichkeit des Kongorots ist so grofs, dafs z. B. ein damit gefärbter und durch Säuren gebläuter Papierstreifen schon durch die Einwirkung von Tabakrauch rot wird.

Diese bedeutende Empfindlichkeit des Kongorots macht es zu einem brauchbaren Indikator, und ist man damit im stande, Anilin und seine Homologen rasch mafsanalytisch zu bestimmen. Die Fehlergrenze liegt bei diesen Titrationen zwischen +0,2 und —0,2 p. c. der berechneten Menge; es dürfte daher diese Methode besonders zur Bestimmung des Anilins und Toluidins in Abwässern und Echappés der Anilinfarbenfabrikation zweckmäfsig sein.

Bei der Titrierung verdünnt man am besten mit so viel Wasser, dafs alles gelöst ist, fügt etwas von der alkoholischen Indikatorlösung hinzu und titriert mit Normalsalzsäure oder Schwefelsäure, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist, ein Punkt, der nach kurzer Übung leicht daran erkannt wird, dafs weiterer geringer Säurezusatz die Farbe nicht mehr verändert, und erst bei verhältnismäfsig bedeutendem Überschusse Umwandlung in reines Blau eintritt. (Chem. Ind. **9**. 109 bis 110.)

R. von Hösslin, *Ein neues Reagens auf freie Säure.* Der Vf. empfiehlt hierzu den unter dem Namen *Kongorot* bekannten Farbstoff und namentlich das im Handel vorkommende Kongopapier. Es wird durch Säuren blau, und zwar noch durch 0,0019 p. c., nicht durch saure Salze. (Münchner medizin. Wochenschr. 1886. Nr. 6; Med. C.-Bl. **24**. 302.)

Victor Jodin, *Über eine photochemische Reaktion der oxymetrischen Lösung von Schützenberger.* In einer früheren Mitteilung (S. 181) hat der Vf. über ältere, von ihm ausgeführte Versuche berichtet, aus denen er schlofs, dafs das Licht auf das Chlorophyll bei Abwesenheit der physiologischen Bedingungen oxydierende Wirkungen ausübt, welche sehr verschieden von der innerhalb des Organismus hervorgebrachten Zersetzung der Kohlensäure sind. Spätere Untersuchungen von Regnard schienen zu dem entgegengesetzten Resultate zu führen und zu zeigen, dafs das von der lebenden Zelle getrennte Chlorophyll noch auf die Kohlensäure einwirkt und eine Spaltung derselben im Lichte bewirkt. Eine Wiederholung der Regnard'schen Versuche, welche der Vf. unternahm, bestätigte die Richtigkeit derselben, lenkte aber zugleich die Aufmerksamkeit auf einen von Regnard übersehenen Umstand, der die Schlufsfolgerungen desselben als irrtümlich erscheinen läfst.

Das Prinzip seiner Methode bestand darin, das Schützenberger'sche Reagens (Coupierblau, durch Hydrosulfit entfärbt) mit verschiedenen Chlorophyllpräparaten in Berührung zu lassen, sobald es sich darum handelte, eine Sauerstoffabscheidung im Lichte nachzuweisen. Nun aber hat der Vf. beobachtet, dafs dieses Reagens die Eigenschaft besitzt, allein im Lichte blau zu werden, also die Sauerstoffreaktion schon unter dem blofsen Einflusse des Lichtes zu geben. Er füllte zwei Reihen geschlossener Röhren mit der Flüssigkeit, bewahrte die eine in der Dunkelheit auf und setzte die andere dem Lichte aus. In der ersten Reihe war das Reagens farblos geblieben, die anderen bläuten sich in sehr wahrnehmbarer Weise nach einigen Stunden und wurden nach zwei bis drei Tagen vollständig blau, als wären sie mit Sauerstoff in Berührung gewesen. Einige Röhren der ersten Reihe waren zwölf Tage lang im Dunkeln farblos geblieben, sobald man sie aber dem Lichte aussetzte, bläute sich ihr Inhalt rasch. Um nachzuweisen, dafs dies eine spezifische Wirkung des Lichtes und nicht etwa der Temperaturveränderung sei, wurden einige Röhren sogleich nach ihrer Bereitung im Dunkeln in ein Bad von 50° gebracht, aber sie zeigten noch nach sieben Tagen keine Färbung. Diese Versuche wurden mehrmals wiederholt und ergaben immer dasselbe Resultat. (C. r. **102**. 767—68. [29.*] März.)

F. Allihn, *Rückflufskühler für analytische Extraktionsapparate.* Dieser (s. nebenstehende Figur) besteht ganz aus Glas ohne Kork- oder Kautschukverbindung und hat statt des cylindrischen Kühlrohres ein Kugelrohr. Seine Dimensionen sind speziell dem Soxhlet'schen Extraktionsapparate angepafst. Seine Länge ist ungefähr dieselbe, wie die des Extraktionsrohres (30 cm), so dafs die Gesamthöhe des vollständigen Extraktionsapparates etwa 65 cm beträgt. Der Ätherdampf wird, selbst bei lebhaftem Sieden und mäfsiger Wasserkühlung, vollständig in den beiden unteren Kugeln kondensiert. Der Kühler wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz und Co. in Berlin geliefert. (Ztschr. anal. Chem. **25**. 36. Berlin.)

M. A. v. Reis, *Über eine Vereinfachung der Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors.* Um die Phosphorbestimmung in Roheisen und Stahl möglichst rasch ausführen zu können, reduziert der Vf. das phosphormolybdänsaure Ammon mit Zink und titriert dann mit Chamäleon.

Da nach den Versuchen des Vfs. 6 Mol. Chamäleon 10,96 Mol. Molybdänsäure entsprechen, so entspricht 1 g Oxalsäure 0,8381 g Molybdänsäure, was zu folgender Umsetzungsgleichung führt:

$$4\,Mo_2O_3 + 3MoO_2 + 6KMnO_4 = 11MoO_3 + 3(K_2Mn_2O_3).$$

Weitere Versuche ergaben, dafs die Zusammensetzung des phosphormolybdänsauren Ammonniederschlages von der Base abhängt, an welche die Phosphorsäure gebunden war. Es entsteht $NH_4PO_4 12MoO_3$, wenn sie an Natron gebunden war, jedoch $NH_4PO_4 11MoO_3$ und $NH_4PO_4 10MoO_3$, wenn die Base Eisenoxyd war. Roheisen mit über 1 p. c. Phosphor darf nach dem Fällen nicht bei 80° stehen gelassen werden, da sich sonst überschüssige Molybdänsäure abscheidet; es giebt heifs gefällt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen $NH_4PO_4 11MoO_3$. Stahl, ebenso behandelt, giebt $NH_4PO_4 10MoO_3$; läfst man denselben jedoch eine Stunde bei 80—90° stehen, so entsteht ebenfalls $NH_4PO^4 11MoO_3$. Lösungen, die wenig oder kein Eisen enthalten, geben bei solcher Behandlung überschüssige Molybdänsäure.

Die Ausführung der Bestimmung ist folgende: 1 g Roheisen oder 10 g Stahlspäne werden in 30, resp. 100 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. gelöst (in letzterem Falle mufs ein grofses Becherglas benutzt werden, um das Überschäumen zu verhindern). Beim Roheisen wird die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, das Filtrat mit Ammoniak, dann mit Salpetersäure übersättigt und auf 40—50 ccm eingeengt. Diese oder bei Stahl die ursprüngliche Lösung wird mit 50 ccm einer Lösung von 1 kg Ammoniumnitrat in 1 l Wasser versetzt (und der Stahllösung noch 20 ccm konzentriertes Ammon hinzugefügt). Nun wird zum Sieden erhitzt und bei dem Roheisen mit 100, bei der Stahllösung mit 50 ccm Ammoniummolybdänlösung gefällt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird filtriert und mit fünfzehnprozentiger Ammoniummolybdatlösung bis zur gänzlichen Entfernung des Eisens gewaschen (die Stahllösung kann schon nach eineinhalbstündigem Stehen bei 80—90° filtriert werden, doch ist es besser, auch sie drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen zu lassen); der Niederschlag wird mit Ammoniak gelöst, in einen Erlenmayer'schen Kolben gebracht und das Filter zuerst mit schwachem Ammoniak, dann mit Wasser ausgewaschen. Die auf etwa 200 ccm gebrachte Lösung des Niederschlages wird mit ca. 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 3—4 g granuliertem Zink versetzt (entsteht hierbei ein gelber Niederschlag, so wird mehr Säure zugefügt) und warm gestellt. Nach einer Stunde hat die Flüssigkeit eine tief schwarzbraune Farbe mit grünlichem Stiche angenommen, und die Reduktion ist vollendet. Bei grofsem Säureüberschusse bleibt die Flüssigkeit auch nach Vollendung der Reduktion rötlich gefärbt, in welchem Falle man sie, um sicher zu gehen, zwei Stunden stehen läfst. Nun wird die Flüssigkeit zur Entfernung des ungelösten Zinkes in einen anderen Kolben übergegossen, ein paar Male nachgespült, mit Schwefelsäure versetzt und die warme Lösung auf bleibende Rosafärbung titriert. Sollte gegen Ende der Reaktion eine grünliche Färbung auftreten, so mufs vor dem Weitertitrieren etwas mehr Säure zugefügt werden. (Rep. anal. Chem. **5.** 381; Österr. Ztschr. **34.** 292.)

Meineke, *Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Mangans in Eisensorten mittels Permanganat.* (Rep. anal. Chem. **6.** 252—60.)

F. A. Gooch, *Trennung von Titan und Aluminium, mit einer Bemerkung über die Trennung von Titan und Eisen.* Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dafs Thonerde aus stark essigsaurer Lösung durch Kochen gar nicht gefällt wird. Es genügen fünf Volumprozente Essigsäurehydrat oder besser Ameisensäurehydrat, um ein Ausfallen der Al_2O_3 zu hindern, vorausgesetzt, dafs man nicht allzuviel essigsaures Natron zur Überführung der in Lösung befindlichen Sulfate im Acetate hinzugesetzt hat. Ist aber in einer kochenden essigsauren Thonerdelösung nur eine sehr geringe Menge von Titansäure vorhanden, so entsteht sofort ein kleiner Niederschlag.

Die Lösung, welche die beiden Erden als Sulfate und etwas freie Schwefelsäure enthält, wird mit der hinreichenden Menge essigsaurem Natron, etwas Wasser und so viel Essigsäure versetzt, dafs in der Lösung 7—10 Volumprozente Säurehydrat vorhanden sind. Es wird hierauf rasch erhitzt, eine Minute lang im Sieden erhalten, dann läfst man absitzen, filtriert, wäscht mit 7 p. c. Essigsäure und zum Schlusse mit kochendem Wasser. Diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden. Der geglühte und gewogene Niederschlag enthält noch meist etwas Thonerde. Man schmilzt deshalb den Niederschlag mit Soda, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, filtriert, schmilzt

einen etwa bleibenden Rückstand wieder mit Soda und löst in konzentrierter Schwefelsäure. Die so erhaltene Lösung wird in Wasser gegeben, mit Ammoniak neutral gemacht, der Niederschlag in einer abgemessenen Schwefelsäuremenge gelöst und nach obiger Angabe nun mittels Essigsäure und Natriumacetat ein thonerdefreier Niederschlag von Titansäure gefällt.

Um eine Trennung des Eisens von Titan und Aluminium zu bewerkstelligen, empfiehlt Vf., Ammoniumtartrat in die Lösung zu geben und dann mit Schwefelammonium auszufällen. Die Weinsäure kann hernach durch Hinzufügen von Schwefelsäure zur Lösung und durch allmählichen Zusatz von Permanganat zerstört werden. (Amer. Chem. Journ. **7.** 283; Rep. anal. Chem. **6.** 187—88.)

G. Witz und **F. Osmond**, *Über die Anwendung der Oxycellulose zur Bestimmung des Vanadins.* In seinen Untersuchungen über die Oxycellulose hat G. Witz gezeigt, dafs dieselbe die Eigenschaft besitzt, Farbstoffe basischer Natur und im allgemeinen aus gelösten Salzen die Oxyde zu fixieren. Dieses Verhalten läfst sich für die chemische Analyse verwerten, denn unter gleichen Umständen wird durch ein gegebenes Gewicht Oxycellulose eine Base in um so gröfserer Menge niedergeschlagen werden, je mehr von dieser in dem Bade enthalten ist. Wenn es sich um eine gefärbte Base oder um eine solche handelt, die mit einem geeigneten Reagens einen Farbstoff giebt, so wird man aus der Nüance und der Intensität der Färbung Anhaltepunkte in qualitativer und quantitativer Hinsicht gewinnen.

Die Vff. haben dieses Prinzip zunächst für die Bestimmung des Vanadins benutzt, welches, wie bekannt, in geringer Menge in den meisten Thonen verbreitet ist. Ricciardi hat ferner dessen Gegenwart in den Aschen von Gramineen nachgewiesen, welche auf den alten Laven des Ätna wachsen, und auch in Mineralwässern ist es aufgefunden worden. Hierauf beschränkt sich das Vorkommen des Vanadins vielleicht nicht, sondern durch die Pflanzen kann es ebenso gut auch in den Tierkörper übergehen. Allerdings handelt es sich immer nur um Spuren, allein solche Spuren genügen schon bei der Darstellung des Anilinschwarz, um eine fast unbegrenzte Menge von Kaliumchlorat zu zersetzen. Aus diesen und anderen Gründen ist eine Methode, welche mit Sicherheit Spuren von Vanadin nachzuweisen geeignet ist, jedenfalls von Wert.

Die Methode, welche eigentlich nichts anderes ist, als die Bildung von Anilinschwarz mit Hilfe von Vanadin, ist im Original ausführlich beschrieben, worauf hierdurch verwiesen sei. (Bull. Paris. **45.** 309—15. 20. März.)

M. Einhorn, *Die Gärungsprobe zum qualitativen Nachweise von Zucker im Harn.* Der Vf. hat durch vergleichende Versuche festgestellt, dafs mittels der Gärungsprobe noch $^1/_{10}$ p. c. Zucker im Harn zu erkennen ist, wenn man gleichzeitig einen Kontrollversuch mit normalem, in ganz derselben Weise behandeltem Harn anstellt.

1 Tl. Hefe auf 10 Tle. Flüssigkeit giebt die günstigsten Bedingungen; kocht man den Harn vorher zehn Minuten lang, so läfst sich noch $^1/_{20}$ p. c. nachweisen. Beweisend für den Zucker ist nur eine mehr oder weniger beträchtliche Differenz zwischen dem gröfseren Gasvolum des Untersuchungsharns und dem kleineren Gasvolum des normalen.

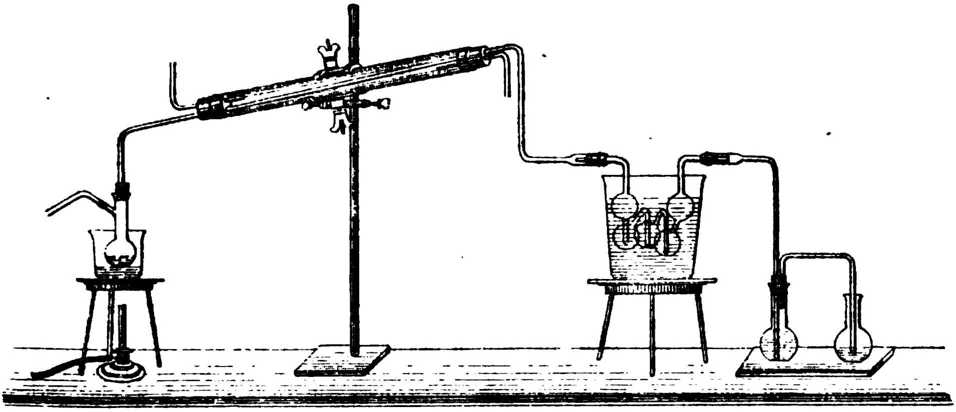
Mittels der Methode von Skalweit (Ausfällen des Zuckers durch Kupferoxydhydrat, Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff, Prüfen des eingeengten Filtrats mittels der Trommer'schen oder Böttger'schen Probe) läfst sich ebenfalls $^1/_{20}$ p. c. Zucker im Harn nachweisen. (Virchow's Archiv **102.** 263.)

Paul Guttmann, *Über die Messung der Eiweifsmenge im Harn mittels des Esbach'schen Albuminimeters.* Das Esbach'sche Albuminimeter (Brit. Med. Journ. 1884. Vol. 1 898) besteht aus einer ziemlich dickwandigen, cylindrischen Glasröhre, deren Öffnung durch einen Kautschukstopfen verschlossen wird. Das Glas ist mit den Marken U (Urin) und R (Reagens) versehen. Unterhalb der Marke U befindet sich eine Skala mit sieben Teilstrichen, an denen die entsprechenden Zahlen 1—7, von denen die niedrigste oberhalb des Bodens anfängt, bezeichnet sind. Beim Gebrauche wird das Instrument bis zur Marke U mit dem zu untersuchenden Urin, darauf bis zur Marke R mit einer Lösung bestehend aus 20,0 Citronensäure, 10,0 Pikrinsäure und 970 Wasser angefüllt und fest verschlossen. Die Pikrinsäure dient als Fällungsmittel für das Eiweifs, während die Citronensäure die Phosphate, Urate etc. in Lösung hält. Durch sanftes Hin- und Herneigen werden die Flüssigkeiten gemischt, worauf der Apparat in dem dazu bestimmten Holzcylinder stehend der Ruhe überlassen wird. Nach 24 Stunden ist die in dem Harn enthaltene Eiweifsmenge erfahrungsgemäfs so weit niedergeschlagen, dafs man den Prozentgehalt direkt an den Teilstrichen ablesen kann, und zwar geben die Teilstriche die Gramme Eiweifs in 1000 g Harn an. Obwohl nach Ablauf von 24 Stunden das Eiweifsniveau noch absinkt, so kann doch die Ablesung des letzteren nach dieser Zeit geschehen, und zwar mit einer für die genaue Messung des Eiweifsquantums gröfseren Sicherheit, als wenn diese Ab-

lesung erst viele Stunden, resp. einen ganzen Tag später geschieht. Es beruht dies auf Empirie nach Kontrollversuchen mit künstlich dargestellten Eiweifslösungen von bestimmtem Prozentgehalte. Die Skala gestattet, nur Eiweifsmengen von 0,7 p.c. abzulesen, bei höherem Eiweifsgehalte mufs der Harn entsprechend verdünnt werden, was man durch die Salpetersäureprobe erfährt. Die Versuche zeigten, dafs der ESBACH'sche Apparat fast so genaue Resultate ergiebt, wie die Wägung des ausgefällten und getrockneten Eiweifses. Andere Fällungsmittel, z. B. Salpetersäure in verschiedenen Verdünnungen, Gerbsäure, Phenol, Ferrocyankaliumlösung, sind nicht im stande, die Pikrincitronensäurelösung zu ersetzen. (Berl. Klin. Wochenschr. **23**. 117—118.)

S. Zeisel, *Über ein Verfahren zum quantitativen Nachweise von Methoxyl.* Der Vf. hat durch viele Versuche festgestellt, dafs zahlreiche organische Substanzen, welche die Methoxylgruppe enthalten, durch Einwirkung kochender Jodwasserstoffsäure letztere unter Bildung von Methyljodid abscheiden. Thatsächlich hat keiner der untersuchten Methyläther dieser Wirkung widerstanden. Die Reaktion verläuft sehr leicht und ist nach kurzer Zeit vollendet. Zur quantitativen Bestimmung wird das Methyljodid als Dampf in alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet und aus dem abgeschiedenen Jodsilber der Methoxylgehalt der Probesubstanz berechnet.

Der hierzu dienende Apparat ist in der nebenstehenden Figur abgebildet. An einem mit Wasser von 40—50° gespeisten Rückflufskühler ist ein Kölbchen von 30—35 ccm Inhalt befestigt, an dessen Halse in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lötstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von CO_2 oder eines anderen indifferenten Gases angelötet ist. Das obere Ende des Kühlrohres ist erweitert, um mittels



eines einfach gebohrten Korkes einen GEISSLER'schen Kaliapparat anzusetzen. Der Kaliapparat ist mit Wasser gefüllt, in welchem $^1/_4$—$^1/_2$ g amorphen Phosphors suspendiert worden ist. Er steht während des Versuches in einem auf ca. 50—60° C. zu haltenden Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. Er versieht diesen Dienst auch in ganz vortrefflicher Weise. An diesen Waschapparat ist mittels Kork, sowie es die Zeichnung zeigt, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesetzt. Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines 80 ccm fassenden Kolbens, in welchem 50 ccm alkoholischer Silbernitratlösung enthalten sind. Es geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korkes, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Der kürzere Schenkel des letzteren mündet unterhalb des Korkes, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kölbchens, in welchem sich 25 ccm alkoholischer Silbernitratlösung befinden.

Zur Ausführung des Versuches wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schlufs geprüft, die beiden Kolben mit Silberlösung gefüllt, das Kochkölbchen mit 0,2—0,3 g der zu prüfenden Substanz und 10 ccm Jodwasserstoffsäure beschickt, an den Apparat wieder angefügt und im Glycerinbade bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa drei Blasen in zwei Sekunden — durch den Apparat streicht, durch den Kühler aber laues Wasser fliefst und das Wasserbad, in welchem der Kaliapparat hängt, erwärmt wird.

Sehr bald bemerkt man einen dünnen gelblichen Überzug in dem Rohre, das in die Silberlösung des ersten Kolbens eintaucht. Es dauert indes 15—20 Minuten, vom Be-

ginne des Siedens der Jodwasserstoffsäure gerechnet, bevor sich die Silberlösung zu trüben beginnt. Einmal begonnen, nimmt die Trübung sehr rasch bis zum Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit zu. Der Niederschlag ist indes nicht Jodsilber, sondern eine weifse, deutlich krystallinische Verbindung von Silberjodid mit Silbernitrat, die Vf. blofs qualitativ analysiert hat. Der Niederschlag bleibt oft bis zum Ende der Operation weifs. Bei nur methoxylreicheren Substanzen hat er sich im weiteren Verlaufe des Versuches gelblich gefärbt. Der Inhalt des zweiten vorgelegten Kölbchens bleibt fast immer vollständig klar. Nur in wenigen Fällen war beim Vermischen desselben mit Wasser nach beendeter Operation ein schwaches Opalisieren bemerkbar. Noch seltener war während des Versuches in diesem Kölbchen eine eben sichtbare Trübung aufgetreten. Das Jodmethyl wird demnach schon im ersten Kolben vollständig zurückgehalten und setzt sich hier momentan mit dem Silbernitrat um. Denn sonst müfste das fortwährend hindurchstreichende Kohlendioxyd merkliche Mengen dieses so leicht flüchtigen Körpers in den zweiten Kolben führen und hier eine nicht zu übersehende Menge Jodsilber, resp. Jodsilbersilbernitrat fällen. Dafs sich der Niederschlag im ersten Kolben nicht momentan, sondern allmählich bildet, ist Vf. geneigt, der Löslichkeit der Doppelverbindung in überschüssiger alkoholischer Silbernitratlösung zuzuschreiben. Für diese Löslichkeit spricht ein Umstand, auf den ich noch zu sprechen komme. Das Ende des Versuches ist sehr scharf daran zu erkennen, dafs die Flüssigkeit im ersten Kolben sich vollständig über dem Niederschlage klärt.

Bei den meisten Bestimmungen verstrichen 1½—2 Stunden vom Beginne des Siedens der Jodwasserstoffsäure bis zum Klarwerden der Silberlösung. Selten wurden 2½ Stunden hierzu in Anspruch genommen.

Nun werden die beiden Vorlegekolben samt Zuleitungsrohr vom Kaliapparate abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und, falls nach mehreren Minuten dadurch keine Trübung entsteht, weiter nicht berücksichtigt. Von den Glasröhren wird der anhaftende Niederschlag mittels Feder und Spritzflasche in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas gebracht. Dieser Teil des Niederschlages ist immer etwas dunkel gefärbt gewesen — vielleicht infolge einer Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff. Es scheint dies jedoch für die Bestimmung von keinem Belang zu sein. Die alkoholische Flüssigkeit wird sodann vom Silberjodid, Silbernitrat in ein Becherglas von 0,5 l Kapazität dekantiert, noch zwei- bis dreimal je beiläufig 30 ccm Wasser hinzugefügt, umgeschwenkt, eine Minute oder zwei absetzen gelassen und von dem sich dabei bildenden gelben Jodsilber abgegossen. Das im Kolben verbliebene Jodsilber wird ins kleinere Becherglas gebracht, dazu 20 ccm verdünnter Salpetersäure und warm gestellt. Die Flüssigkeit im gröfseren Becher wird noch mit Wasser versetzt, bis das Volum etwa 300 ccm beträgt, und zwei bis drei Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzugefügt, hierauf zum Abdampfen des Alkohols erhitzt.

Die klare alkoholische Flüssigkeit, die vom Niederschlage im Kolben abgegossen wird, nimmt beim Vermischen mit Wasser ein milchig-trübes Aussehen an; es scheidet sich Jodsilber aus. Bei zu weit gegangener Einengung vermindert sich die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages wieder. Dies veranlafst den Vf. zu glauben, dafs das Jodsilber sich in konzentrierterer Silbernitratlösung löst. Es geht darum nicht an, mit erheblich weniger als der angegebenen Wassermenge auszukommen. Ja man mufs, da mit dem Alkohol auch ein beträchtlicher Teil des Wassers fortgeht, nach dem Verschwinden des Alkoholgeruches wieder bis auf das angegebene Volum Wasser hinzusetzen und, falls sich die Flüssigkeit wieder getrübt hat, noch eine halbe Stunde bei aufgelegtem Uhrglase weiter erhitzen. Nur so kann man trübes Filtrieren und Verlust an Jodsilber vermeiden. Den Alkohol über der Hauptmenge des Niederschlages wegzudampfen, hat Vf. vermieden, um diesen nicht unnötiger Weise durch etwa eintretende Reduktionsvorgänge mit metallischem Silber zu verunreinigen. Aber auch die kleine Menge Jodsilber, die sich im gröfseren Becherglase befindet, wird vor Nachdunkeln während des Abdampfens ziemlich geschützt, wenn man, wie angegeben, eine sehr kleine Menge Salpetersäure hinzusetzt. Gröfsere Mengen Salpetersäure müssen hier vermieden werden, denn die Bildung von Cyansilber wäre unter diesen Umständen nicht ausgeschlossen. Weifs man doch, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol und andere organische Substanzen auch Blausäure entstehen kann.

Das auf diese Weise erhaltene Jodsilber scheint eine andere physikalische Beschaffenheit zu haben als das auf die gewöhnliche Weise gefällte. Es ist absolut nicht lichtempfindlich. Unter dem Mikroskope zeigt es oft noch die prismatischen Formen der Doppelverbindung, durch deren Zersetzung es entstanden ist.

Das Jodsilber wird in der üblichen Weise zur Wägung gebracht.

Als Beleg führt der Vf. die Analyse folgender Substanzen an: Veratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$; Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$; Anissäuremethyläther, C_6H_4

$(OCH_3)CO_2CH_3$; Dinitroguajocal, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(OH)$; Chinin, $C_{19}H_{21}(OCH_3)N_2O$; Narkotin, $C_{19}H_{14}(OCH_3)_3NO_4$; Codeïn, $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO$; Brucin, $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$; Papaverin, $C_{16}H_9(OCH_3)_4N$; Papaverinsäure, $C_{14}H_7(OCH_3)_2NO_5$; Methoxylpyridinplatinchlorid, $[C_5H_4(OCH_3)NHCl]_2PtCl_4$. (Monh. **6**. 989—96. Wien, LIEBEN's Laboratorium.)

E. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung der sogen. reduzierenden Substanzen im Harn.* (Med. C.-Bl. **24**. 161—63.)

Ludwig Medicus, *Zur Glycerinbestimmung.* (Rep. anal. Chem. **6**. 5—6.)

C. Amthor, *Zur Glycerinbestimmung im Weine.* (Rep. anal. Chem. **6**. 155—56.)

K. von Niessen, *Zur Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben.* (Ztschr. des Ver. für Rüb.-Z.Ind. **23**. 236—44. Druschkowka in Südrufsland.)

G. C. Caldwell und **S. W. Parr,** *Marchand de Fecamp's Methode zur Bestimmung des Milchfettes.* Die Vff. haben eine Anzahl von Versuchen mit dem Laktobutyrometer von MARCHAND ausgeführt, hauptsächlich in der Absicht, diesen Apparat auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Die Resultate, welche mit dem Laktobutyrometer erhalten worden waren, zeigten bisweilen grofse Differenzen mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen. Besonders bemerkenswert wird dies bei einer bestimmten Fütterung der Kühe z. B. mit Kleie und Trebern. Ein Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge, besser noch Ammoniak, ist durchaus notwendig; dadurch wird eine Caseïnfällung und die durch letztere öfter bedingte Einhüllung von Fett vermieden. Um brauchbare Resultate zu erhalten, ist es durchaus notwendig, dafs das Verhältnis zwischen Äther, Alkohol und Wasser dasselbe ist, und dafs man daher bei allen Bestimmungen stets Alkohol und Äther von derselben Stärke und in derselben Menge anwende. Am besten ist es, für 10 ccm Milch 7,5 ccm absoluten reinen Äther, 1 ccm gewöhnliches Ammoniak, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, und 12 ccm Alkohol von 80 p. c. zu nehmen. Die von den Vffn. angewandten Laktobutyrometer haben eine von den gewöhnlich gebrauchten Apparaten abweichende Form. (Amer. Chem. Journ. **7**. 238—46. Landw. und analyt. Laborat. der Cornell-Univ. Ithaca, N.-Y.)

S. W. Parr, *Eine Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Albuminoide in der Kuhmilch und des Einflusses des Futters auf die relativen Mengen dieser Albuminoide.* Vf. bestimmte die Gesamtmenge der Albuminoide mittels der Methode von RITTHAUSEN (**77**. 520. 662), und die drei verschiedenen Arten der Eiweifskörper nach dem Verfahren von PFEIFFER (**83**. 201). Die Summe der drei Eiweifsstoffe nach dem letzteren Verfahren bestimmt, wurde stets gröfser gefunden, als die Menge der Albuminoide nach der RITTHAUSEN'schen Methode. Wurde nur Heufütterung angewandt, so war der Gehalt der Milch an jedem der drei Eiweifskörper geringer, als wenn Futterstoffe mit gröfserem Stickstoffgehalte mit verabreicht wurden. (Amer. Chem. Journ. **7**. 246—49. Landw. u. analyt. Laborat. der Cornell-Univ. Ithaca, N.-Y.)

J. Salkowski, *Über die Regelung und Kontrolle des Handels mit Kunst- u. Mischbutter.* (Rep. anal. Chem. **6**. 181—83.)

Franz Ditzler, *Über die Chromate des Strychnins.* Neutrales Chromat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2CrO_4H_2$, löslich in 469 Tln. Wasser von 18°; Dichromat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2Cr_2O_7H_2$; löslich in 1815 Tln. Wasser von 18°. Aus den Löslichkeitsverhältnissen geht hervor, dafs sich beide Chromate nicht zur quantitativen Bestimmung des Strychnins empfehlen; dazu eignet sich besser das pikrinsaure Salz, weil es sich bei 17° erst in ungefähr 10 000 Tln. Wasser auflöst. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 105—9. Ende Febr. Strafsburg, Pharm. Institut.)

Franz Ditzler, *Beitrag zur Diagnose der Pfefferfälschungen.* Untersuchungen mit schwarzem Pfeffer ergaben, dafs derselbe kein durch Chloroform extrahierbares Fett enthält. Es sind also keine Glycerinester als Bestandteile des Pfeffers zu bezeichnen.

Diese Thatsache ist für die Erkennung mancher Verfälschungen von Bedeutung, denn sobald bei einer Pfefferuntersuchung eine richtige Fettsubstanz charakterisiert werden könnte, so müfste man unbedingt auf Verfälschung schliefsen. Die gewöhnlichen derartigen Verfälschungmaterialien, Prefsrückstände etc., enthalten immer so viel Fett, dafs, wenn sie auch nur in geringerer Menge dem Pfeffer beigemischt sind, dieses noch leicht zu erkennen ist, wie Vf. durch direkte Versuche ermittelt hat. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 103—5. Ende Febr. Strafsburg, Pharm. Instit.)

A. Grittner und **J. Szilasi,** *Über die Bestimmung des Harzes in Seifen und Fetten.* Über die Bestimmung des Harzes in Seifen und Fetten sind schon einige Arbeiten publiziert worden; trotzdem kann man behaupten, dafs bis jetzt keine dieser Methoden die Frage endgültig gelöst hat. Das Verfahren von SUTHERLAND ist, wie bewiesen, bei Gegenwart von Ölsäure nicht anwendbar, da durch Salpetersäure auch letztere oxydiert

wird. Die Magnesiamethode von GOTTLIEB gilt wohl nur als qualitative Reaktion, und als solche auch nur dann, wenn nicht viel Ölsäure zugegen ist. Das vor kurzem publizierte Verfahren von HEINER geht von der Voraussetzung aus, dafs Kernseifen kein Harz enthalten, weil „beim Aussalzen des Seifenleims das Harz in die Unterlauge gehe". Dafs diese Behauptung nicht bestehen kann, beweist genügend der Umstand, dafs alle von den Vffn. untersuchten Harzseifen Kernseifen waren. Trotzdem kann diese Methode zum qualitativen Nachweise des Harzes benutzt werden; zur quantitativen Bestimmung in Kernseifen haben Vff. dieselbe nicht für anwendbar gefunden. Ob sie bei Schmierseifen gute Resultate giebt, wie HEINER behauptet, das lassen Vff. dahingestellt.

Die Methode von GLADDING gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Silberverbindungen der Fett- und Ölsäuren und der Harze in Äther, ist aber bei Seifen nur dann anwendbar, wenn dieselben keine freien Fettsäuren enthalten. Sind aber solche zugegen, und dies ist fast immer der Fall, so werden auch diese vom Äther aufgenommen und als Harz gewogen. Dieser Übelstand wäre zwar zu beseitigen, indem man zuerst die freien Fettsäuren verseift und dann das Harz bestimmt, aber dann ist das Verfahren etwas umständlich, und die Resultate sind doch nicht befriedigend.

Vff. haben nun ein Verfahren, basiert auf GLADDING's Methode, ausgearbeitet, welches leicht auszuführen ist und, wie die Beleganalysen zeigen, auch quantitativ befriedigende Resultate giebt.

Wenn man nämlich eine harzhaltige Seife in ca. 80 prozentigem Alkohol löst, die Lösung, falls sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisiert und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk versetzt, so scheidet sich, wie bekannt, stearinsaurer, palmitinsaurer und ölsaurer Kalk aus. Stearinsäure und Palmitinsäure werden hierdurch gänzlich gefällt, während ein Teil des ölsauren Kalkes in der Lösung bleibt. Das Harz bleibt gänzlich in der Lösung. Wenn man jetzt das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und hinlänglich verdünnt, so scheiden sich Ölsäure und Harz als Silbersalz aus. Die Trennung des Harzes von der Ölsäure geschieht jetzt durch Äther, welcher das harzsaure Silber mit Leichtigkeit, von dem ölsauren Salze aber nur sehr wenig löst.

Um die Methode quantitativ anwenden zu können, sind vorerst die Eigenschaften der Silbersalze des Kolophoniums und der Ölsäure untersucht. Das Silbersalz des Kolophoniums ist weifs, in Wasser unlöslich, in einigermafsem starkem Alkohol leicht löslich. In Äther löst es sich sehr leicht. Das ölsaure Silber wird vom Äther schwer aufgenommen, und lösen 100 ccm Äther eine Quantität ölsaures Silber auf, welche 16 mg Ölsäure entspricht.

Die quantitative Bestimmung des Harzes in Seifen wird nun folgendermafsen ausgeführt.

Man wägt 1—2 g von der Seife ab und löst sie unter Erwärmen in ca. 80 prozentigem Alkohol (5 Vol. rekt. Alkohol und 1 Vol. Wasser) auf. Wenn die Lösung sauer ist, so wird mit Ammoniak neutralisiert. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit einer zehnprozentigen alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk im Überschufs, läfst erkalten und filtriert. Das Filtrat geht zunächst trübe durchs Filter, weshalb die zuerst übergehende Flüssigkeit wieder aufs Filter gebracht wird. Nachdem der Niederschlag einige Male mit 80 prozentigem Alkohol gewaschen wurde, wird er in einem geräumigen Kolben mit Silbernitratlösung im Überschufs versetzt und mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt. Nach einigem Schütteln sammelt sich der Niederschlag, wenn genug Silberlösung zugesetzt war, an der Oberfläche der Flüssigkeit, und die Lösung ist ziemlich klar. Es wird filtriert und der Niederschlag mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Letzterer wird nun bei 70—80° C. getrocknet und mit Äther in denselben Kolben, in welchem der Silberniederschlag war, und welcher mittlerweile ausgetrocknet wurde, hineingespült. (In dem Kolben bleibt nämlich immer ein wenig Niederschlag zurück, welcher sich schwer entfernen läfst.) —

Nach einiger Zeit wird die ätherische Lösung durch ein trocknes Filter in einen graduierten 100 ccm-Cylinder filtriert und der zurückbleibende Niederschlag mit Äther so lange gewaschen, bis das Filtrat ca. 90 ccm ausmacht. Der zuletzt abfliefsende Äther mufs farblos sein; sollten 90 ccm nicht genügen, so kann man einen gröfseren graduierten Cylinder von etwa 250 ccm Inhalt anwenden. Nun versetzt man die Lösung mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und schüttelt tüchtig und lange. Die Salzsäure zersetzt das Silbersalz des Harzes: es setzt sich AgCl ab, und das frei werdende Harz wird vom Äther aufgenommen. Man füllt den Cylinder mit Salzsäure oder Äther bis zur Marke und schüttelt nochmals. Wenn gut gearbeitet wurde, so setzt sich der Niederschlag rasch ab, und die Ätherlösung ist ganz rein und durchsichtig. Man liest jetzt das Volum der Ätherlösung ab und pipettiert von der reinen Lösung 50—60 ccm, destilliert den Äther ab,

trocknet bei 100° C., läſst erkalten und wägt das Harz. Durch eine einfache Rechnung erhält man jetzt die Menge des Harzes, welches in dem ganzen Äthervolum gelöst ist, bringt für je 10 ccm Äther 1,6 mg Ölsäure in Abzug und erhält so die Menge des Harzes, welches in der Seife war. Will man in Fettsäuren das Harz bestimmen, so bleibt das Verfahren dasselbe, nur müssen die Säuren zuerst mit Ammoniak neutralisiert werden.

Die Methode, wenn auch nicht quantitativ absolut genau, ist doch für praktische Zwecke gut brauchbar und giebt, gut ausgeführt, übereinstimmende Resultate. (Chem.-techn. Laborator. des königl. Ungar. Joseph-Polytechnikums in Budapest; Chem. Ztg. 1886. 325.)

C. R. Alder Wright und **C. Thompson**, *Über die Bestimmung von Harz in Seifen.* Der Vf. hat verschiedene, zu diesem Zwecke empfohlene Methoden probiert, aber dieselben als ungenau befunden. Southerland's Verfahren (Oxydation durch Salpetersäure, giebt in manchen Fällen gute Resultate; dies rührt aber meist nur daher, daſs sich zwei entgegengesetzte Fehler kompensieren, nämlich die unvollständige Beseitigung des Harzes durch Oxydation, wodurch der Fettgehalt zu hoch gefunden wird, und die teilweise Oxydation der wahren Fettsäuren, wodurch man ein zu niedriges Resultat erhält. Die Behandlung wässeriger Seifenlösungen durch verschiedene Agenzien in der Absicht, aus der Lösung die Fettseife auszuscheiden und die Harzseife gelöst zu lassen, wurde als nicht zulässig erkannt; mitunter wurden Fettsäuren in der Lösung zusammengehalten, und andererseits wurden nicht selten die Resinate mit niedergerissen, so daſs keine vollkommene Trennung möglich war.

Das Verfahren von Gladding (Jahresber. 1882. 1338) scheint richtigere Resultate zu geben, vorausgesetzt, daſs man die in der Seife enthaltene Fettsäure genügend kennt, um einen Korrektionsfaktor anbringen zu können. Die Methode besteht darin, die Säuren aus der Seife abzuscheiden, dann 0,5 g derselben in 20 ccm Alkohol von 95 p. c. zu lösen, die Lösung nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischem Kali in geringem Überschusse zu versetzen, zehn Minuten lang zu kochen, den abgekühlten Inhalt in einen graduierten Cylinder zu spülen und auf 100 ccm mit Äther aufzufüllen. Dann setzt man 1 g fein zerriebenes Silbernitrat hinzu, schüttelt 10—15 Minuten, bis sich die in Äther unlöslichen Silbersalze der Fettsäuren flockig abgeschieden haben. Das Harz bleibt in Äther gelöst und wird in einem aliquoten Teile der Lösung durch Abdampfen bestimmt, nachdem zuvor aus der letzteren durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure alles Silber entfernt ist. Da aber ein Teil der Ölsäure (Mischung aus Stearin- und Oleïnsäure) im Äther gelöst bleibt, so sollen für 100 ccm der Alkoholätherlösung 23,5 mg in Abzug gebracht werden.

Diese Korrektion von 23,5 mg (welche für 0,5 g Fettsäuren und Harz 4,7 p. c. beträgt), gilt durchaus nicht für alle Fettsäuren. Für reine Stearin- und Oleïnsäure ist er

Natur der Fettsubstanz in der untersuchten Seife	Fettsubstanz (gelöst als Silbersalz) in 100 ccm der Alkoholätherlösung		
	Maximum	Minimum	Mittel
Reine Stearinsäure	16,0	8,0	11,6
Reine Oleïnsäure	15,0	9,0	12,0
Fast reine Palmitinsäure	30,0	28,0	29,1
Baumwollsamenöl	34,0	20,0	26,9
Ricinusöl	62,0	49,0	53,9
Kokosöl (Fettsäuren im Wasserbade getrocknet)	17,5	12,0	14,8
Kokosöl (Fettsäuren über Schwefelsäure getrocknet)	23,0	19,0	21,1
Stearin- und Oleïnsäure in nahezu gleichen Mengen	22,0	18,0	19,1
Stearinsäure u. Baumwollsamenöl in nahezu gleichen Mengen	—	—	25,5
Oleïnsäure und Baumwollsamenöl in nahezu gleichen Mengen	—	—	24,5
Stearinsäure und Kokosöl (Wasserbad) in nahezu gleichen Mengen	—	—	23,4
Oleïnsäure u. Kokosöl (Wasserbad) in nahezu gleichen Mengen	—	—	25,6

zu grofs, für Säuren aus dem Ricinusöl zu klein, während er für verschiedene Gemische annähernd richtig ist. Dies erweist sich aus der vorigen Tabelle, welche die Resultate zahlreicher, von den Vff. ausgeführter Versuche enthält, die übrigens trotz aller angewendeter Vorsicht nicht vollkommen miteinander übereinstimmten. Die Temperatur war bei den Versuchen etwa 18°, doch nicht immer absolut gleich, wodurch wahrscheinlich kleine Verschiedenheiten in der Löslichkeit der Silbersalze bedingt wurden.

Obwohl nun GLADDING's Korrektion von 23,5 mg nicht für alle Fälle gilt, so zeigen doch die Zahlen der Tabelle, dafs er für verschiedene Gemische, welche häufig bei der Seifenfabrikation zur Anwendung kommen, annähernd richtig ist. In diesen Fällen wird man dann ein der Wahrheit nahe kommendes Resultat erhalten, wenn man das Gewicht des in 0,5 g Fettsäuren enthaltenen Harzes um 25 mg vermindert.

Eine Fehlerquelle, welche hier nicht unbeachtet gelassen werden darf, besteht darin, dafs die konzentrierte alkoholische Lösung, welche GLADDING zum Lösen des Fettsäuregemisches anwendete, leicht braun wird und in diesem Falle mehr oder weniger harzige Substanzen enthält, die sich durch die Einwirkung des Kali auf den Alkohol oder gewisse darin enthaltene Verunreinigungen bildet. Hierdurch kann der Ätherrückstand leicht um einige Milligramm vermehrt werden; eine andere Fehlerquelle besteht in der Zersetzung der unlöslichen Silbersalze gewisser Fettsäuren durch das Licht, wodurch gleichfalls mitunter das Gewicht der in der Alkoholätherlösung enthaltenen Harze vermehrt wird. (Chem. N. **53.** 165—66. 2. April. [18. März.] London. Chem. Soc.)

B. Kohnstein, *Zum Nachweise von Traubenzucker im Leder.* Zum Beschweren von Leder mit Traubenzucker wird namentlich Sirup verwendet. Da dieser aufser Traubenzucker auch noch reichliche Mengen Nichtzucker (Dextrin etc.) enthält, und da andererseits durch das Gerben Stoffe hineingekommen sind, welche FEHLING'sche Lösung reduzieren, so genügt eine Zuckerprobe mit dieser nicht. Nach dem Vf. verfährt man folgendermafsen. 20—25 g des fein geschnittenen Leders werden bei 100° getrocknet, um den Wassergehalt zu bestimmen. Dann laugt man die Probe vier- bis fünfmal mit warmem Wasser aus, filtriert und füllt zu 0,5 l auf. Hiervon werden 100 ccm eingedampft; der Rückstand, getrocknet und gewogen, giebt die Gesamtmenge der durch Wasser auslaugbaren Stoffe, Gerbstoffe und Farbstoffe, Gallussäure und weitere Extraktivstoffe von Gerbematerial herrührend, dann etwaiger Zucker, Dextrin und Extraktivstoffe von der späteren Zurichtung. Nun wird eingeäschert und die Aschenmenge sowie hierauf das Verhältnis bestimmt, in welchem Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure zu den übrigen Stoffen der ausgelaugten Masse stehen, um Schlüsse ziehen zu können, ob diese ganze Masse aus Stoffen besteht, welche von der Gerbung herrühren, oder ob ein Teil derselben erst später in das Leder gebracht wurde. Für diesen Zweck versetzt man 200 ccm mit 6 g frisch geglühtem Magnesiumoxyd und schüttelt so lange, bis die darüber stehende Flüssigkeit mit Eisen und Leim keine Reaktion mehr zeigt. Von Magnesiumoxyd werden Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure aufgenommen, alles übrige bleibt in Lösung.

Man filtriert und dampft einen gemessenen Teil des Filtrates ein, trocknet, wägt und bestimmt auch jetzt den Aschengehalt. Nachdem man die Zahlen der beiden Wägungen nach Abschlag des Aschengehaltes von einander abzieht, erhält man als Unterschied die Menge des aus der abgewogenen Menge Leder erhaltenen Gerbstoffes, Farbstoffes und der Gallussäure. Die Menge der anderen Extraktivstoffe hat man aus der zweiten Wägung zu nehmen. Man hat die ziemlich festen Verhältnisse, in welche die Gerbstoffgruppe (Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure) zu den anderen Extraktivstoffen jeweilig bei den verschiedenen Gerbmitteln stehen, in mehreren mit solchen Materialien gegerbten Ledern bestimmt, und benutzt nun diese Verhältnisse in dem bestimmten Falle zur Berechnung der Extraktivstoffe, welche der gefundenen Menge der der Gerbstoffgruppe angehörigen Stoffe entsprechen. Stimmt nun diese letztere durch Rechnung gefundene Zahl mit der obigen durch Wägen des eingedampften Filtrates gefundenen, ganz oder nahezu überein, so ist das Leder normal. Ergiebt sich aber ein Unterschied dadurch, dafs letztere Zahl gröfser erscheint, dann sind dem Leder nach der Gerbung fremde Stoffe beigebracht worden, wo dann auch aus dieser Abweichung die Menge dieser fremden Stoffe berechnet werden kann.

Für die Zuckerbestimmung werden 50—60 ccm der ersten Lösung mit FEHLING'scher Lösung versetzt, bis keine Reduktion mehr erfolgt. KOHNSTEIN hat gefunden, dafs Traubenzucker Stoffe enthält, die mit der FEHLING'schen Lösung Niederschläge geben, welche, wenn das Kupferoxydul als Oxyd oder reduziert als Kupfer gewogen wird, zu hohe Zahlen liefern. Um diesem Fehler auszuweichen, wird das gut gewaschene Kupferoxydul in Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, damit sich das erhaltene Kupfersulfid besser zusammenballt, eingeleitet. Man filtriert nun rasch, wäscht mit Schwefelwasserstoffhaltigem Wasser die letzten Spuren von Salzsäure aus, glüht im ROSE'schen

Tiegel mit etwas Schwefel im Kohlensäurestrome und wägt das gebildete Kupfersulfid, welches auf Traubenzucker umgerechnet wird.

Wenn man von der gesamten Extraktmenge, welche man aus dem zu untersuchenden Leder erhalten hat, die Menge der Stoffe, welche hier als Gerbstoffgruppe bezeichnet sind, dann die dazu gehörigen Extraktivstoffe, endlich den gefundenen Zucker abrechnet, so erhält man die Menge der in dem Appreturmittel neben dem Zucker vorhanden gewesenen Stoffe, aus deren Vergleich mit der Zuckermenge man ersehen kann, ob das Appreturmittel in festem Traubenzucker oder in Stärkesirup bestand. Sollen auch die Nichtzuckerstoffe des Sirups bestimmt werden, so ist die sonst gebräuchliche Behandlung mit Bleiessig unstatthaft, vielmehr mufs mit Magnesia geschüttelt werden. (Gerber 1885. 229; Pol. Journ. **259.** 560—63.)

8. Technische Chemie.

L. und **A. Brin**, *Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft mittels Baryt.* (Pol. Journ. **260.** 35—37.)

Scheurer-Kestner, *Über die Anwendung der Pyrite bei der Fabrikation der Schwefelsäure.* (Bull. Paris **45.** 227—30. Anf. März.)

Hugo Bornträger, *Über die Nachteile eines schlecht ausgesetzten Gloverturmes in der Schwefelsäurefabrikation.* Nach den Erfahrungen des Vf's. ist für die Schwefelsäurefabrikation der Zug im Gloverturme von Hauptbedeutung, und sollte daher ein rationeller Fabrikant, um Schwefel- und Salpetersäureverluste zu vermeiden, folgendermafsen verfahren:

Die Kieshöhe über dem Roste im Ofen sollte mindestens 70 cm betragen (für Grobkies der Grube „Silica" in Meggen). Hinter dem Ofen sollte sich eine kurze gemauerte Zunge zur Absonderung des sublimierten Zinkoxydes befinden und sich daran ein kurzer Kanal von einem Meter Durchmesser bis zum Gloverturme anschliefsen. Von der Füllung des Gloverturmes mit gesprengten Quarzsteinen ist abzuraten, da dieselben nach einer Beobachtung bei einem derartig gefüllten Turme durch die Hitze und Abkühlung infolge des Waschens, besonders unten, völlig zersprengt waren, dagegen empfiehlt sich eine Aussetzung mittels geformter säurefester Ziegel, resp. Cylinder und Kugelabschnitte, da diese Füllung selten springt und sich nur schwer verstopft. Man setze lieber die Ziegel etwas weiter, d. h. 5—10 cm auseinander auf die hohe Kante, als zu nahe, da es leichter ist, den Zug durch das Register zu schwächen, als ihn zu verstärken.

Die Fabrikation von 60° Säure ist weniger wichtig, als der richtige Zug im Glover, da hiervon die Ausnutzung des Schwefelkieses und besonders der Konsum von Salpetersäure abhängt. Auf dem Gloverturme lasse man mit der Nitrose und Säure aus der zweiten Kammer noch das Kondensationswasser der Dampfleitung laufen und dann die Gase durch einen Kanal von mindestens 70 cm in die Kammer treten. Beim Austritt aus der Kammer empfiehlt es sich sehr, das Gasgemenge der Stickstoffverbindungen nicht durch einen, sondern durch drei bis vier Gay-Lussac-Türme streichen zu lassen, welche mit bis auf 5° C. abgekühlter 62grädiger Schwefelsäure gespeist werden. Von der Anzahl der Gay-Lussac-Türme und der Kälte der Schwefelsäure hängt der Konsum an Salpetersäure zum gröfsten Teile ab.

Man sehe daher bei Anlage einer Schwefelsäurefabrik besonders auf guten Zug im Gloverturme und die nötige Anzahl Gay-Lussac-Türme, drei bis vier, sowie auf die Kühlung der dazu verwandten Schwefelsäure; nur bei richtiger Beobachtung dieser Punkte wird man ein gutes Betriebsresultat erzielen. (Chem. Ind. **9.** 108—9. Febr. Löhne.)

H. Beckurts und **W. Rougemont,** *Zur Prüfung der Salpetersäure und des Natronsalpeters auf Jod und Jodsäure.* Zur Prüfung der Salpetersäure auf Jod schüttelt man bekanntlich nach Vorschrift der Pharmakopöe die mit Wasser verdünnte Salpetersäure mit Chloroform. Bei Gegenwart von freiem Jod wird das sich bald abscheidende Chloroform eine rotviolette Farbe angenommen haben. Zum Nachweise von Jodsäure in Salpetersäure und Natronsalpeter bedient sich Pharmacopoea Germ. Ed. II der Einwirkung von Zinn und verdünnter Salpetersäure auf Jodsäure. Die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Salpetersäure oder die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Salpeters dürfen nach kurzem, schwachem Erwärmen Chloroform nicht violett färben. Die Reduktion der Jodsäure zu Jod, welches sich in Chloroform mit violetter Farbe auflöst, beruht auf der Einwirkung des bei der Auflösung von Zinn in Salpetersäure gebildeten Stannonitrats auf die Salpetersäure und Jodsäure, wobei der vorhandene Wasserstoff zu Wasser oxydiert aus Stannonitrat Stanninitrat gebildet und Jod freigemacht wird.

Die violette Färbung des Chloroforms verschwindet allmählich infolge der Wechselwirkung des Jods auf das sich bildende Zinnoxydulsalz.

$$Sn(NO_3)_2 + 2\,HNO_3 + 2\,J = 2\,HJ + Sn(NO_3)_4.$$

Hager empfiehlt in seinem Kommentar zu der zweiten Auflage der Pharmakopöe, die zwischen Jodmetall und jodsaurem Salz bei Gegenwart von Säuren sich vollziehende Reaktion zum Nachweise des Jods und der Jodsäure in der Salpetersäure und dem Natronsalpeter zu benutzen.

In besonderer Veranlassung hatten die Vff. die Empfindlichkeit beider Reaktionen verglichen und empfehlen zum Nachweis des Jods und der Jodsäure nach Hager's Vorschlag in der Salpetersäure 1 ccm der letzteren im Reagierröhrchen zum Kochen zu erhitzen, wodurch einerseits Stickstoffoxyde entfernt werden, andererseits etwa gegenwärtiges Jod zu Jodsäure oxydiert wird. Nach Verdünnung mit 5 ccm Wasser, welches durch Kochen von Luft und Kohlensäure befreit ist, setzt man einige Tropfen einer ebenfalls mit luftfreiem Wasser bereiteten Jodkaliumlösung und Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Jodsäure färbt sich die Stärke blau. Es war möglich, auf diese Weise in 1 ccm Salpetersäure noch 0,000 000 127 Jod nachzuweisen. Dagegen betrug die geringste Menge Jod, welche nach der Vorschrift der Pharmakopöe in der Salpetersäure nachweisbar war, 0,000 042 2 g, und die geringste Menge der erkennbaren Jodsäure nur 0,000 25 g. Bei der Reduktion der Jodsäure mittels Zinn findet, wie die Vff. beobachteten, stets Verflüchtigung von Jod statt.

Zum Nachweise des jodsauren Natriums im Natronsalpeter versetzt man zweckmäßsig die mit Salpetersäure angesäuerte fünfprozentige Lösung desselben in ausgekochtem Wasser mit einigen Tropfen einer gleichfalls mit ausgekochtem Wasser bereiteten Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung. Durch die Bildung von Jodstärke war es noch möglich, 0,00001 g Jodsäure in 1 g des Salpeters nachzuweisen, während die Probe des Arzneigesetzbuches nur noch 0,0003 g derselben in der gleichen Menge des Salzes erkennen liefs. Erwähnt mag werden, dafs die Vff bei einigen Sorten Salpeter eine violette Färbung der Stärkelösung beobachteten; vielleicht eine Folge des Vorhandensein geringer Mengen chlorsauren oder bromsauren Salzes in den Salzen. (Pharm. C.-H. **27.** 232—33. Braunschweig.)

C. Rammelsberg, *Über ein krystallisiertes Silicocarbonat aus Sodalauge.* Vor einigen Jahren (**81.** 131) beschrieb Vf. Krystalle, welche sich aus geklärten Rohsodalaugen in der chemischen Fabrik „Hermannia“ zu Schönebeck a. d. Elbe gebildet hatten und sich als künstlicher Gay-Lussit, ($Na_2CO_3 + CaCO_3$) + 5 aq, erwiesen.

Von Reidemeister übersandte Proben von weifsen glänzenden Krystallen, welche derselbe im August vor. Jahres aus der Pumpe eines Carbonisationsturmes für Rohsodalauge entnommen hatte, von denen Krystalle I. in der Pumpe abgetropft, trocken herausgeschafft und von anhängender Sodalauge nicht weiter befreit waren, Krystalle II. nur wenig abgetropft und feucht herausgenommen waren, enthielten folgende Bestandteile:

	I.	II.
Kohlensäure	22,75 p. c.	21,50 p. c.
Kieselsäure	14,99	15,00
Thonerde	7,38	8,03
Kalk	13,28	12,41
Natron	22,37	21,66
Wasser	19,23	21,40.

Die Krystalle lösen sich in Säuren unter starkem Aufbrausen; die Lösung enthält wenig Chlor und Schwefelsäure und bildet beim Stehen oder Eindampfen eine durchsichtige Gallerte.

Es liegt hier ein Silicocarbonat oder Carbonatosilikat vor, d. h. eine Verbindung, in welcher Kieselsäure und Kohlensäure als isomorphe Verbindungen erscheinen, und zwar ergiebt sich als Formel der Ausdruck: $Na_{18}Ca_8Al_2(Si.C)_{17}O_{63}$ + 30aq, oder:

$$\left\{\begin{matrix} 3\left\{\begin{matrix} 3\,Na_2(Si.C)O_3 \\ 2\,Ca(Si.C)O_3 \end{matrix}\right\} \\ 2\,Al(Si.C)_3O_9 \end{matrix}\right\}$$

, also eine Verbindung, welche schon früher in den Sodalaugen beobachtet worden war (**84.** 407).

Die früheren Mitteilungen des Vf's., nach denen diese Krystalle lediglich die Bestandteile des Gay-Lussits enthalten sollten, mit einer geringen Menge Wasser verbunden, müssen auf ein Gemenge beider Substanzen bezogen werden, und es ist jetzt klar, dafs die Kieselsäure und Thonerde nicht als Beimengungen betrachtet werden können. Der

Cancrinit enthält dieselben Elemente, in etwas anderen Verhältnissen, wie das obige Silicocarbonat, welches noch nicht als Mineral beobachtet worden ist. Dieses in der Form dem Nephelin gleiche Mineral gilt gewöhnlich als eine wasserhaltige Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Thonerdenatronsilikat des Nephelins. Allein es enthält mehr Kohlensäure, als der Kalk erfordert, es müſste also auch kohlensaures Natron in ihm angenommen werden, ohne daſs man zu übereinstimmenden Formeln für die einzelnen Vorkommen gelangt.

Wenn man jedoch auch im Cancrinit CO_2 und SiO_2 die gleiche Rolle zuteilt, so erhält man $Na_8Ca_4Al_9(Si.C)_{25}O_{90} + 7$ aq. Die einzelnen Silicocarbonate sind dann Verbindungen aus 2 Mol. normalem und 3 Mol. Halbsilikat (Carbonate), d. h. sie leiten sich aus:

$$2R_2SiO_3 + 3R_4SiO_4 = R_{16}Si_5O_{18} \text{ und } 2R_2CO_3 + 3R_4CO_4 = R_{16}C_5O_{18}$$

ab. Kalkfreie Thonerdenatronsilikate sind in den Rohsodalaugen schon von verschiedener Seite beobachtet worden. (Chem. Ind. **9.** 110—11.)

G. Reidemeister, *Kalknatroncarbonat der Sodafabrikation.* Vf. teilt neuere Beobachtungen über das Vorkommen der früher beschriebenen Kalknatroncarbonate (**84.** 407) und ebenfalls der zwei- und eingliederigen Gay-Lussitkrystalle $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 5$aq mit. Es fanden sich die Silicocarbonatkrystalle sowohl aus carbonisierten, als auch nicht carbonisierten Sodalaugen abgesetzt; das Vorkommen aus Rohsodalauge wurde dadurch noch interessanter, daſs sich auf diesen rhombischen Silicocarbonatkrystallen, welche in den Klärgefäſsen für Rohsodalauge entstanden, in denen früher nur Gay-Lussitkrystalle beobachtet worden waren, vereinzelte zwei- und eingliederige Gay-Lussite zeigten. Ebenso zeigten sich an den Seitenwänden einer Vorwärmepfanne für Rohsodalauge die rhombischen Silicocarbonatkrystalle, und auf diesen die zwei- und eingliederigen Gay-Lussitkrystalle.

Die Entstehung beider Arten von Krystallen wurde also sowohl aus Rohsodalauge als auch aus carbonisierter Lauge beobachtet; die geringste Konzentration der Lauge, bei welcher beide Arten auftraten, war 20° B.

Die Gay-Lussitkrystalle haben sich besonders an solchen Stellen abgeschieden, an welchen eine Abkühlung stattfand, die Silicocarbonatkrystalle besonders schon an solchen Stellen, an welchen die Lauge langsam verdampfte. (Chem. Ind. **9.** 111. März. Schönebeck a. d. Elbe.

Scheurer-Kestner, *Bemerkungen zu der Note von L. Mond: „Zur Geschichte der Ammoniaksodafabrikation.* Der Vf. liefert Daten, welche die Mitteilung von L. Mond (S. 189) vervollständigen. (Bull. Paris. **45.** 302—9. 20. März.)

J. Groinigg, *Analyse des sogenannten schwedischen Bieres.* Seit einiger Zeit erscheint in Graz ein Flaschenbier im Handel, welches auf seiner Etikette den Titel „Erste schwedische Bierbrauerei Graz“ trägt. Der Vf. hat das Bier untersucht, und zwar mit folgendem Resultate.

	Flasche			
	I	II	III	IV
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Spezifisches Gewicht	1,0023	1,00174	0,99949	1,0047
Alkohol Gewichtsprozente	3,41	4,84	6,28	5,5
Alkohol Volumprozente	4,5	6,00	7,75	6,2
Extrakt	8,73	8,46	7,92	8,1
Asche	0,034	0,042	0,03	0,037
Invertzucker	5,59	5,22	5,6	6,43
Gesamtzucker [1]	6,68	6,38	6,82	7,01
Gummi	2,01	1,93	1,03	0,95
Glycerin	Spur	0,19	Spur	0,23
Bernsteinsäure	keine	keine	Spur	Spur

(Ztschr. anal. Chem. **25.** 22—25.)

Isaac Boas Boasson, *Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Paraphenylendiamin und seinen Homologen.* Amidoazobenzol

[1] Gesamtzucker wurde, nach der Invertierung des Bieres mittels Schwefelsäure, mit der Fehling'schen Lösung bestimmt.

wird, in Anilin gelöst, bei 45° mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis eine mit angesäuertem Wasser versetzte Probe nicht mehr gelb wird. Dann läfst man das entstandene Paraphenylendiamin auskrystallisieren:

$$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + H_2S = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 + 2S.$$

In gleicher Weise werden die analogen Diamine hergestellt. Das Paraphenylendiamin wird in Autoklaven vier Stunden lang mit Schwefel auf 160—170° erhitzt. Dann entsteht folgende Thiobase:

$$3C_6H_4(NH_2)_2 + 2S = C_6H_5N{<}{}^{C_6H_3}_{C_6H_2}{>}S{}^{NH_2}_{(NH_2)_2} + (NH_4)_2S.$$

Diese Thiobase ist stabiler, als die von Lauth gewonnene. Dieselbe wird in der 50fachen Menge Wasser und der vierfachen Menge Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wird mit Eisenchlorid oder Kaliumchromat oder dergl. oxydiert. Der entstandene, intensiv blaue Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt und durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt, (D. P. 34472; Chem. Ind. **9.** 121.)

Kleine Mitteilungen.

Neue Einschlufsmasse für mikroskopische Präparate, von H. L. Smyth. Der Vf. berichtet im Microscopical Journal über eine Einschlufsmasse von starkem Brechungsvermögen, welche sich als vorzüglich erwiesen hat. Zur Herstellung wird Antimonbromid in 50-prozentigem Boroglycerid gelöst, so dafs die kalte Lösung einen zähen Sirup von dunkel braunrötlicher Färbung bildet, der in dünner Schicht ganz klar und farblos erscheint. Diese Masse wird wie Canadabalsam behandelt, indem man die mikroskopischen Präparate unter gelinder Erwärmung darin einschmilzt. Nach dem Erkalten ist dann die Masse fest und hart, so dafs man über dieselbe mit einem Tuche wischen kann. Jedoch mufs man diese Masse vor Feuchtigkeit bewahren. Am besten wird dieselbe von geschmolzenem Paraffin umgeben. (Naturwissensch. technische Umschau **2.** 13; Pharm. Centralh. **27.** 221—22.)

Inhalt: Allihn, F., Rückflufskühler 436. — Amthor, C., Glycerinbestimmung 441. — Arth, G., Eigenschaften der Urethane der Fettreihe 435. — Beckurts, H., und W. Rougemont, Prüfung der Salpetersäure und des Natronsalpeters 445. — Boasson, J. B., Darstell. von violetten und blauen Farbstoffen 447. — Bornträger, H., Der Gloverturm in der Schwefelsäurefabrikation 445. — Brin, L. und A., Gewinnung von Sauerstoff 445. — Caldwell, G. C., und S. W. Parr, Bestimmung des Milchfettes 441. — Ditzler, F., Pfefferfälschung 441; Chromate des Strychnins 441. — Einhorn, M., Nachw. von Zucker im Harn 438. — Gooch, F. A., Trennung von Titan und Aluminium 437. - Grittner, A., und J. Szilasi, Bestimmung des Harzes in Fetten und Seifen 441. — Groinigg, J., Schwedisches Bier 447. — Guttmann, P., Messung der Eiweifsmenge im Harn 438. — v. Hösslin, R., Neues Reagens auf freie Säure 436. — Jodin, V., Photometrische Reaktion der Lösung von Schützenberger 436. — Jodlbauer, M., Bestimm. des Stickstoffes in Nitraten 433. — Julius, P., Kongorot zum Titrieren von Anilin 435. — Kohnstein, B., Nachw. von Traubenzucker im Leder 444. — Medicus, L., Glycerinbestimmung 441. — Meineke, Bestimmung von Mangan in Eisen 437. — v. Niessen, K., Bestimmung des Zuckergehaltes in Rüben 441. — Parr, L. W., Bestimmung der Albuminoide 441. — Rammelsberg, C., Krystallis. Silicocarbonat 446. — Reidemeister, C., Kalknatroncarbonat 447. — v. Reis, M. A., Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors 437. — Salkowski, E., Best. der reduzierenden Subst. im Harn 441. — Salkowski, J., Handel von Kunst- und Mischbutter 441. — Scheurer-Kestner, Schwefelsäurefabrikation 445; Ammoniaksodafabrikation 447. — Smyth, H. L., Neue Einschlufsmasse für mikroskopische Präparate 448. — Witz, G., und F. Osmond, Oxycellulose zur Bestimm. des Vanadins 438. — Wright, C. R. A., und C. Thompson, Best. von Harz in Seifen 443. — Zeisel, S., Nachw. von Methoxyl 439.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 25. **Chemisches Central-Blatt.** 23. Juni 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

H. E. Roscoe, *Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur.* (LIEB. Ann. **232**. 348—52; C.-Bl. 1885. 921.)

Henry E. Armstrong und **A. K. Miller,** *Über die Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur.*. (Journ. Chem. Soc. **49**. 74—94; C.-Bl. 1885. 565.)

Erich Lutz, *Über den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure.* Als Ausgangspunkt diente das Myristin, Schmelzp. 55°, welches aus Myristica Surinamensis hergestellt worden war; die Eigenschaften der aus dem Myristin erhaltenen Myristinsäure, $C_{13}H_{27}COOH$, stimmen genau mit der von PLAYFAIR in der Muskatbutter aufgefundenen Säure überein (Schmelzp. 54°). Das Myristinamid, $C_{13}H_{20}CONH_2$, aus dem durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Myristinsäure gewonnenen Äthyläther (Siedep. 295°, Schmelzp. 11°) und konzentriertem Ammoniak hergestellt, krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 102° (MASSINO, LIEB. Ann. **202**. 174). Eine bessere Ausbeute an Amid erhält man durch Erhitzen des myristinsauren Ammoniums. Das ganz reine Amid wurde nun nach dem HOFMANN'schen Verfahren mittels Brom in Gegenwart von Natronlauge in *Myristintridecylharnstoff*, $CO\left\langle\begin{matrix}NHC_{14}H_{27}O\\NHC_{13}H_{27}\end{matrix}\right.$, übergeführt, welcher in sternförmig gruppierten weifsen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkte 103° krystallisiert. Beim Destillieren des Harnstoffes mit Ätzkali erhält man neben myristinsaurem Kalium *Tridecylamin*, $C_{13}H_{27}NH_2$, welches bei 27° schmilzt und bei 265° unzersetzt siedet. Das salzsaure Tridecylamin zersetzt sich schon bei 100°, das Platindoppelsalz, $PtCl_4 + 2(NH_2C_{13}H_{27}HCl)$, krystallisiert aus viel heifsem Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, die sich unter Schwärzung bei etwa 233° zersetzen. Vf. analysierte diese beiden Salze, sowie auch das bei 200° sich zersetzende Sulfat, wogegen das Oxalat zwar mehrere unter sich übereinstimmende Zahlen ergab, welche aber mit keiner passenden Formel in Einklang zu bringen waren.

Das Tridecylamin wurde nun durch Brom und Natronlauge in das *Tridecylnitril*, $C_{12}H_{25}CN$, umgewandelt:

$$C_{13}H_{27}NH_2 + 2Br_2 + 2NaHO = C_{13}H_{27}NBr_2 + 2H_2O + 2NaBr$$
Tridecylamin

$$C_{13}H_{27}NBr_2 + 2NaHO = C_{12}H_{25}CN + 2H_2O + 2BrNa$$
Tridecylnitril.

Das Nitril ist ein wasserhelles, aromatisch riechendes Öl und siedet bei 275°. Die Überführung des Nitrils in das *Tridecylamid*, $C_{12}H_{25}CONH_2$, vollzieht sich leicht bei Einwirkung von konzentrierter Schwefeläure unter Abkühlung. Das Amid schmolz bei 98,5°

und krystallisiert in seideglänzenden Blättchen. Mit der Herstellung dieses Amides ist der Abbau von der 14. bis zur 13. Reihe durchgeführt. Um von der 13. Reihe in die 12. zu gelangen, benutzt man genau dieselben Reaktionen und stellt also nach und nach her, ausgehend vom Tridecylamid zum Tridecylduodecylharnstoff, Duodecylamin, Duodecylnitril und Duodecylamid.

Der *Tridecylduodecylharnstoff*, $CO{NH.C_{13}H_{25}O \atop NH.C_{12}H_{25}}$, schmilzt bei 100,5°, das *Duodecylamin*, $C_{12}H_{25}NH_2$, bei 25° und siedet bei 247—249°. Analysiert wurden das Chlorid und Platindoppelsalz; auch wurde das Sulfat hergestellt. Bei der Herstellung dieses Amins bildet sich tridecylsaures Kalium, aus welchem die *Tridecylsäure* mittels Salzsäure abgeschieden wurde. Die Säure schmilzt bei 40,5° und ist identisch mit der von KRAFFT (**79.** 629) beschriebenen Tridecylsäure; ihr Calciumsalz ist krystallwasserfrei. Das *Duodecylnitril*, $C_{11}H_{23}CN$, nach der oben angegebenen Reaktion vom Vf. gewonnen, ist bereits von KRAFFT (**82.** 660) aus dem Laurinamid erhalten worden. Das *Duodecylamid*, $C_{11}H_{23}CONH_2$, schmilzt bei 97°, KRAFFT (l. c.) giebt als Schmelzpunkt 102° an. Die *Duodecylsäure*, $C_{11}H_{23}COOH$, aus dem Amid mittels rauchender Salzsäure gewonnen, schmilzt bei 35°; es stimmt dieser Schmelzpunkt nicht ganz mit dem Schmelzpunkte der Laurinsäure (MARSSON, Schmelzp. 43,5°) überein; der Grund kann in einer geringen, durch die Analyse nicht mehr angezeigten Verunreinigung gesucht werden. (Inaug.-Diss. 13. März 1886. Berlin. I. Chem. Laborat. der Univers.)

Rudolf Haarmann, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Isozuckersäure*. F. TIEMANN (Ber. Chem. Ges. **17.** 241) beschrieb eine mit der Zuckersäure und Schleimsäure isomere Säure, welche er Isozuckersäure nannte. Vf. hat nun auf Veranlassung TIEMANN's die Bildungsweise, Eigenschaften, Salze, Derivate der Säure und die bei ihren Zersetzungen entstehenden Produkte näher studiert.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung der Isozuckersäure bildet bis jetzt ausschliefslich das salzsaure Glykosamin, welches als Zersetzungsprodukt des Chitins aus den Panzern und Scheeren der Hummer gewonnen wird (LEDDERHOSE, **76.** 722; **78.** 694; **80.** 394). Die Oxydation des salzsauren Glykosamins, $C_6H_{11}O_5.NH_2HCl$, zu Isozuckersäure, geschieht am besten in der Weise, dafs das Salz in Portionen von 30 g mit ca. 100 g Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) in einer möglichst kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Lösung wird zunächst bis auf ein Drittel ihres Volums und sodann unter stetem Umrühren weiter eingedampft. Man mufs dabei die Weiteroxydation zu Oxalsäure vermeiden, indem man durch öfteres Entfernen der Porzellanschale vom Wasserbade eine Temperaturerniedrigung der Oxydationsmasse herbeiführt. Das Oxydationsprodukt wird in Wasser aufgenommen, mit gefälltem Calciumcarbonat gesättigt, rasch aufgekocht und abfiltriert. Das Filtrat wird nach der Verdünnung mit Wasser mit Tierkohle gekocht, bis eine hellgelbe Farbe entsteht. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich schwer lösliches isozuckersaures Calcium aus.

Aus der Lösung wurde anfänglich mit Alkohol ein weifses Calciumsalz gefällt, welches leicht zerflofs, und dessen Abscheidung aus dem Grunde ungemeine Schwierigkeiten darbot. Man kann aber durch richtige Handhabung der Oxydation des salzsauren Glykosamins das isozuckersaure Calcium direkt aus seiner wässerigen Lösung krystallisiert erhalten, die *Isozuckersäure*, $C_6H_{10}O_8$, kann man aus ihrem krystallinischen Calciumsalze durch Zersetzen desselben mit Oxalsäure frei machen.

Das Filtrat wird bis zur dickflüssigen Konsistenz eingedampft und dann sich selbst überlassen und der dabei entstehende Krystallbrei mit Alkoholäther gewaschen. Die Isozuckersäure krystallisiert in Rhomben ohne Krystallwasser, schmilzt bei 185° C. und besitzt die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +46,12$. Das saure isozuckersaure Kalium besitzt $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das Ammonium-, Barium-, Calcium-, Strontium-, Kupfer- und Silbersalz ist wasserfrei, wogegen das Bleisalz, $C_6H_8PbO_8 + 2\,aq$, mit 2 Mol. Krystallwasser in schönen Nadeln krystallisiert. Den *Äthyläther* der Isozuckersäure, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, erhält man am vorteilhaftesten aus dem Calciumsalze, welches man in absolutem Alkohol suspendiert, worauf man in das Gemisch Salzsäuregas einleitet. Der Äther schmilzt bei 73°, läfst sich im Vakuumapparate unzersetzt bei 250° destillieren; auch im Kohlensäurestrome ist die Verbindung bei derselben Temperatur unter geringer Zersetzung destillierbar. Die Abwesenheit einer Ketongruppe in der Isozuckersäure ergiebt sich aus dem indifferenten Verhalten ihres Äthers dem Phenylhydrazin gegenüber. Ebenso gelang es nicht, eine Verbindung des Äthers mit Phenylcyanat herzustellen. Erwärmt man den Äther mit Acetylchlorid, so erhält man den bei 47° schmelzenden *Tetraacetylisozuckersäureäthyläther*, $C_4H_4(C_2H_3O)_4.O_4.(CO_2.C_2H_5)_2$, woraus auf die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen geschlossen werden mufs. Der Eintritt von vier Acetylgruppen in den Äther konnte durch Bestimmung der Menge Magnesia, welche einerseits beim Digerieren der Acetylverbindung, andererseits des Äthers mit frisch gefälltem Magnesiahydrat in Lösung

gegangen war, bestätigt werden. Wird Isozuckersäure mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflufskühler digeriert, so entsteht die *Tetracetylisozuckersäure*, $C_4H_4(C_2H_3O)_4.O_2.(CO_2H)_2$ + 1 aq, welche bei 101° schmilzt und beim Stehen an der Luft den Geruch nach Essigsäure verbreitet.

Behufs Darstellung des Amids der Isozuckersäure, $C_6H_8O_6.(NH_2)_2$, wird der Äthyläther derselben mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak in einem Schüttelgefäfse übergossen, wobei sich nach wenigen Stunden Krystalle des Amids ausscheiden. Letzteres schmilzt bei 226°. Wie die zahlreichen Elementaranalysen ergeben haben, besitzt dieses Amid nicht die normale Zusammensetzung eines Säureamids, vielmehr ist anzunehmen, dafs bei dieser Bildung ein Molekül Wasser ausgetreten ist, so dafs dem neuen Körper die Formel $C_6H_6(NH_2)O_5$ zukommt. Wird das Amid mit konzentrierter Salzsäure gekocht, so bildet sich wieder Isozuckersäure, nachgewiesen als Calciumsalz, und mufs daher angenommen werden, dafs das Molekül Wasser aus dem Kerne des Atomkomplexes der Isozuckersäure austritt. In analoger Weise, also unter Austritt von 1 Molekül Wasser, gewinnt man auch das *Anilid* der Isozuckersäure, wenn man den Äther der Säure mit überschüssigem Anilin in einem Kolben mit Luftkühler erhitzt. Das Anilid, $C_6H_6O_5(NHC_6H_5)_2$, schmilzt bei 231°.

Wird Isozuckersäure (5 g) mit Jodwasserstoffsäure (50 g, spez. Gewicht 1,67) unter Hinzugabe von rotem Phosphor (2 g) 24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 145—150° erhitzt, so erhält man die normale *Adipinsäure*, ($C_6H_{10}O_4$, Schmelzp. 148°). Beim Erhitzen der Isozuckersäure in einem Kohlensäurestrome über ihren Schmelzpunkt bildet sich die *Brenzschleimsäure*.

Phosphorpentachlorid führt die Isozuckersäure in die Verbindung $C_6H_5O_5Cl$, welche Vf. *Hydrochlordehydroschleimsäure* nennt, über; Vf. analysierte das Silbersalz, $C_6H_3Ag_2ClO_5$, und den Äthyläther, $C_6H_3(C_2H_5)_2ClO_5$, dieser Säure; letzterer schmilzt bei 40°. Beim Kochen der Säure mit alkoholischer, auch wässeriger Kalilauge entsteht die bei 300° schmelzende *Dehydroschleimsäure*, $C_6H_4O_5$; auch beim Sublimieren der Hydrochlordehydroschleimsäure wurde die Abspaltung von Salzsäure nachgewiesen und Dehydroschleimsäure erhalten. Der Übergang der Isozuckersäure in Dehydroschleimsäure vollzieht sich auch bei der Destillation der ersteren im Salzsäuregas oder mit entwässerter Oxalsäure mit gröfster Leichtigkeit, in letzterem Falle bildet sie sich neben Brenzschleimsäure.

Um zu untersuchen, ob sich ebenso wie aus dem Amid der Zuckersäure und Schleimsäure, ebenfalls aus dem der Isozuckersäure Pyrrolderivate bilden, wurde das letztere der trocknen Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen, und an der Rotfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans durch die überdestillierenden Dämpfe die Anwesenheit von Pyrrolderivaten unter den Produkten erkannt. Im Destillate befand sich *Brenzschleimsäureamid*, $C_5H_3(NH_2)O_2$, Schmelzp. 130°. Das Ammoniaksalz der Isozuckersäure verhält sich bei der Destillation im Kohlensäurestrome genau so, wie das Amid, aber anders, als das Ammoniaksalz der Schleimsäure, welches Pyrrol, Ammoniumcarbonat und Carbopyrrolamid liefert.

Ein inniges Gemenge von Isozuckersäure und Schwefelbarium im Einschlufsrohre auf 210° erhitzt, giebt ein Gemenge von Thiophenmonocarbonsäure und Brenzschleimsäure; auf die Anwesenheit der ersten Verbindung mufs aus den Analysen, dem Schmelzpunkte und der Indopheninreaktion des Produktes geschlossen werden.

Aus den Untersuchungen ergiebt sich die Schlufsfolgerung, dafs der Zucker-, Schleim- und Isozuckersäure die gleiche Zusammensetzung, $C_6H_{10}O_8$, zukommt; die Säuren selbst, sowie ihre Salze und Derivate zeigen indessen durchgehends ein so verschiedenes Verhalten, dafs man die drei Säuren als isomer ansehen mufs. Andererseits darf aus dem Umstande, dafs die drei Säuren in gleicher Weise in Adipinsäure wie in Furfuranderivate umgewandelt werden können, mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dafs in den drei Säuren die Kohlenstoffatome in gleicher Weise angeordnet, dafs alle drei Derivate der normalen Adipinsäure sind. Es liegt nahe, den Grund für die obwaltende Isomerie in gleicher Richtung zu suchen, wie für die Weinsäuren, d. h. dieselbe als eine sogen. geometrische anzusprechen; indessen ist zu konstatieren, dafs die Unterschiede der drei vorliegenden Säuren weit prägnanter als bei der Weinsäure sind. (Inaug.-Dissert. 6. März 1886. Berlin. I. Chem. Labor. d. Univers.)

J. William James, *Über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 50—58; C.-Bl. 1886. 85. 186.)

George Mac Gowan, *Über einige Derivate des Schwefelharnstoffes.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 190—96; C.-Bl. 1886. 196.)

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, *Über Aluminiumorthokresylat und seine Zersetzungsprodukte durch Hitze.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 25—30; C.-Bl. 1886. 136.)

G. H. Bailey, *Trennung und Bestimmung des Zirkons.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 153; C.-Bl. 1886. 172.)

G. Stallard, *Über die Monobromphtalsäuren.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 187—90; C.-Bl. 1886. 197.)

E. Lippmann und **F. Fleissner,** *Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin.* Das zu diesen Versuchen dienende Dinitroanilin war das asymmetrische $(NH_2)^1(NO_2)^2(NO_2)^4$, dessen Darstellung nach Rudnew aus Acetanilid am besten gelingt. Es wurden 10 Tle. Acetanilid in ein Gemenge von 40 Tln. rauchender Salpetersäure langsam unter tüchtigem Schütteln eingetragen. Dann wurde der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, das gebildete Dinitroacetanilid abfiltriert, gewaschen und aus viel Wasser umkrystallisiert. Dasselbe zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt und wurde mit der theoretisch nötigen Menge Ätzkali aufgekocht bis zur Beendigung der Reaktion, dann wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Dinitroanilin abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es dann in gelben, monoklinen, bei 180° C. schmelzenden Krystallen. Eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Dinitroanilin wird auf 60° C. erhitzt und hierauf eine alkoholische Cyankaliumlösung (1 Mol.) langsam zufliefsen gelassen.

Hierbei gerät die Flüssigkeit ins Kochen, färbt sich braunrot unter Entwicklung von Ammoniak und läfst nach längerem Stehen in der Kälte einen braunroten Niederschlag fallen, der das unreine Kaliumsalz des Dinitroamidophenols ist. Derselbe wird, nachdem er mit Weingeist hinreichend gewaschen worden, in H_2O gelöst, mit HCl gefällt und auf reines Phenol verarbeitet.

Man bringt zu diesem Zwecke die braunrote Masse auf Thonplatten, läfst bei Zimmertemperatur sehr gut trocknen und extrahiert einige Stunden mit Chloroform am besten mit Hilfe eines mit einem Kühler in Verbindung stehenden Extraktionsapparates.

Das Chloroform läfst beim Erkalten metallisch glänzende, braunrote Krystalle fallen, die noch einmal aus demselben Mittel umkrystallisiert, als analysenrein betrachtet werden können. Dieselben sind *Dinitroamidophenol*, dessen Bildung durch folgende Gleichungen erklärt werden kann:

$$C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + H_2O = C_6H_3(NO_2)_2HO + NH_3$$
$$C_6H_3(NO_2)_2HO + O + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)HO + H_2O.$$

Der Sauerstoff abgebende Körper ist hier entschieden Dinitroanilin, von dem ein bedeutender Teil unter Bildung brauner harziger Produkte zerstört wird, wie dies bereits früher ausgeführt ist. Dafs die Cyanwasserstoffsäure bei dieser Reaktion polymerisiert wird, ist sehr wahrscheinlich, infolge dessen steht dieselbe einer weiteren Oxydation nicht im Wege.

Das Dinitroamidophenol stellt braunrote Krystalle vor, die bei 225° C. schmelzen, schönen Flächenschimmer zeigen, in H_2O und Chloroform sehr schwer, in Alkohol, Äther leichter löslich sind. Die Substanz besitzt den Charakter einer ausgesprochenen Nitroverbindung. Sie wird durch Wasserstoff zu H_2S reduziert; ihre Salze, die meistens gelbrote Farbe zeigen, verpuffen beim Erhitzen. Dargestellt und analysiert wurde das Barium- und Kaliumsalz.

Wird die wässerige alkalische Lösung des Dinitroamidophenols gekocht, so bildet sich unter Entweichen von Ammon Dinitroresorcin, und zwar erfolgt diese Reaktion, wie die reichliche Ausbeute an dem letzteren und die Ammonbestimmung lehren, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2{}_{H}\!>\!O + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_2{-}O_2{-}H_2.$$

Zur Gewinnung des Phenols wird die Lösung, nachdem sich kein Ammon mehr entwickelt, etwas eingeengt, dann mit Salzsäure angesäuert, der herausgefallene Niederschlag abgesaugt, dann zweimal aus H_2O krystallisiert. Man erhält gelbe Blätter, die bei 145° C. schmelzen und in jeder Beziehung mit dem von Benedikt dargestellten Dinitroresorcin identisch sind.

Auch das Bariumsalz dieses Resorcins erwies sich, was Aussehen sowohl, wie Zusammensetzung betrifft, als identisch mit dem von Benedikt beschriebenen.

Zeigt das Dinitroresorcin nach Benedikt die Strukturformel $(OH)^1(OH)^3(NO_2)^4(NO_2)^6$, so ergiebt sich mit Notwendigkeit für die Dinitroamidoverbindung $(OH)^1(NH_2)^3(NO_2)^4(NO)_2^6$.

Pikraminsäure, welcher bekanntlich folgende Struktur zukommt, $(OH)^1(NH_2)^2(NO_2)^4(NO_2)^6$, erwies sich beim Kochen mit Alkalien indifferent, was darauf hinzudeuten scheint, dafs hier die Stellung der Amidogruppe von Bedeutung ist, während die Nitrogruppen dieselben Stellungen okkupieren, wie in unserem Dinitroamidophenol. (Monatsh. f. Chem. **7**. 95—98. April. [18.] März. Wien.)

Robert Behrend, *Über das Verhalten von substituierten Harnstoffen gegen Acetessig-*

äther. Phenylharnstoff und Acetessigäther. Beide verbinden sich leicht und glatt, wenn sie unter Zusatz von etwas Äther unter Druck aufeinander wirken:

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O.$$

Die Konstitution des hierbei entstehenden Produktes wird entweder durch die Formel:

$$CH_3-C\langle{}^{NH}_{NC_6H_5}\rangle CO-CH_2-COOC_2H_5$$

oder:

$$CH_3-C:N.CONHC_6H_5-CH_2-COOC_2H_5$$

ausgedrückt. Dieser Körper, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{16}N_2O_3 + 4KOH + H_2O = 2K_2CO_3 + C_2H_5OH + C_3H_6O + NH_3 + NH_2C_6H_5$$

zersetzt.

Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt Spaltung in Kohlensäure, Alkohol, Aceton, Carbanil und Ammoniak ein. Das Carbanil verwandelt sich teilweise durch die Salzsäure in Kohlensäure und Anilin, teilweise setzt es sich mit dem frei werdenden Alkohol zu *Carbanilsäureäther* um. Letzterer läfst sich direkt bromieren und giebt p-Bromcarbanilsäureäther, sowie mit salpetriger Säure (in ätherischer Lösung) *p-Nitrocarbanilsäureäther*, welcher mit Zinn und Salzsäure in den Amidocarbanilsäureäther übergeführt wird.

Diphenylharnstoff und Acetessigäther. Beide verbinden sich unter denselben Bedingungen direkt nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{19}H_{22}N_2O_4.$$

Zur Erklärung der Reaktion mufs man annehmen, dafs sich der Acetessigäther in ähnlicher Weise mit Diphenylharnstoff vereinigt, wie die Ketone mit naszierendem Wasserstoff, Disulfit und Cyanwasserstoff, wie die Acetessigäther selbst mit Cyanwasserstoff. Der Verbindung würde dann die Formel:

$$CH_3-C\langle{}^{OH}_{NC_6H_5CONHC_6H_5}\rangle CH_2-COOC_2H_5$$

zukommen.

Man darf wohl annehmen, dafs in analoger Weise auch die übrigen Harnstoffe auf Acetessigäther unter Bildung ähnlicher Additionsprodukte einwirken. Bisher hat sich aber nur das Additionsprodukt mit Diphenylharnstoff als isolierbar erwiesen, während die übrigen entweder sehr zersetzlich sind oder alsbald eine weitere Kondensation unter Wasserabspaltung erleiden.

Bei der Beschreibung der Darstellung des Uramidocrotonsäureäthers (**85**. 679) hat Vf. angegeben, dafs es nötig ist, die Lösung von Harnstoff und Acetessigäther im Vakuum völlig zur Trockne zu bringen, da sonst die Ausbeuten wesentlich verringert werden. Diese Erscheinung dürfte ihre Erklärung dadurch finden, dafs beim Stehen der alkoholischen Lösung zunächst nur das durch Wasser sehr leicht zersetzliche Additionsprodukt von Harnstoff und Acetessigäther gebildet wird, welches erst im Vakuum über Schwefelsäure Wasser abspaltet.

Bei der Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Acetessigäther, über welche R. List demnächst eingehender berichten wird, erhält man ein schön krystallisiertes Produkt, welches jedoch so leicht in Sulfoharnstoff und Acetessigäther zerfällt, dafs es auf keine Weise gelingt, dasselbe von überschüssigem Sulfoharnstoff zu trennen. Verseift man aber das Rohprodukt sofort mit Kali, so erhält man einen dem Methyluracil analogen geschwefelten Körper, $C_5H_6N_2OS$. Wahrscheinlich bildet sich auch hier zunächst ein Additionsprodukt, welches unter der Einwirkung des Kalis Wasser abspaltet; denn es ist kaum anzunehmen, dafs das dem Uramidocrotonsäureäther analoge Sulfoderivat so aufserordentlich unbeständig sein sollte.

Vf. stellt hier kurz die Resultate zusammen, welche sich bei dem Studium der Einwirkung von Harnstoffen auf Acetessigäther ergeben haben. Dieselben sind bei allen bis jetzt zur Untersuchung gelangten Körpern verschieden.

Gewöhnlicher Harnstoff bildet unter Wasserabspaltung Uramidocrotonsäureäther, welcher bei der Verseifung in Methyluracil übergeführt wird.

Sulfoharnstoff liefert ein zersetzliches Additionsprodukt, welches bei der Verseifung Sulfomethyluracil bildet.

Phenylharnstoff giebt unter Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt, Diphenylharnstoff ein sehr beständiges Additionsprodukt. Die beiden letzteren liefern kein dem Methyluracil entsprechendes Kondensationsprodukt.

Guanidin vereinigt sich, wie KÖHLER gefunden hat, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetessigäther unter Wasser und Alkoholabspaltung zu einem dem Methyluracil entsprechenden Derivat, $C_5H_7N_3O$.

Vf. beabsichtigt, das Verhalten möglichst vieler substituierter Harnstoffe gegen Acetessigäther zu untersuchen; um über den Einfluſs, den die Natur der substituierenden Radikale auf den Verlauf der Reaktion hat, einigen Aufschluſs zu erhalten. (LIEB. Ann. **233**. 1—15. Ende April. [15. Febr.] Leipzig, physik.-chem. Laborat.)

H. Beckurts und **W. Freytag**, *Über die durch Chlorjod und Bromjod bewirkte violette Färbung der Stärkelösung.* Bei der Prüfung von Jodkalium auf jodsaures Salz durch Auflösen desselben in Wasser und Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung tritt häufig eine violette Färbung ein. Für diese gewiſs schon von vielen Seiten beobachtete Erscheinung ist bis jetzt noch keine Erklärung gegeben worden. Dieselbe auf Spuren von Jod, welches infolge vorhandenen jodsauren Salzes frei geworden ist, zurückzuführen, erscheint unzulässig, da die in verdünnter Jodlösung durch Stärke hervorgerufene blaue Färbung bei weiterer Verdünnung durch Wasser niemals in Violett übergeht, sondern nur an Intensität annimmt, um schlieſslich ganz unsichtbar zu werden.

Die Versuche der Vff. haben nun ergeben, daſs durch Chlorjod und Bromjod eine violette Färbung der Stärke hervorgerufen wird. Allerdings melden die über diese Verbindungen bekannten Arbeiten, daſs Stärke durch sie nicht gefärbt wird, dem ist aber nicht so.

Versetzt man nämlich eine wässerige Lösung von Jod mit Stärkelösung, so nimmt die Flüssigkeit infolge der Bildung von Jodstärke eine tiefblaue Farbe an, diese macht aber einer rein violetten Färbung Platz, wenn man Chlor- oder Bromwasser vorsichtig hinzufügt, so daſs nicht mehr Chlor oder Brom vorhanden ist, als zur Bildung von Chlor-, resp. Bromjod notwendig ist. Ein Überschuſs von Chlor oder Brom zerstört die violette Färbung, indem bei ersterem eine farblose, bei dem letzteren eine gelbrote Färbung entsteht. Ebenso bildet sich die violette Stärke, wenn man umgekehrt verfährt und Bromwasser oder Chlorwasser mit Stärkelösung versetzt und vorsichtig unter Verwendung eines Überschusses Jodlösung hinzufügt. In der Ruhe setzt sich die Chlorjod-, resp. Bromjodstärke als rein violetter Niederschlag ab.

Diese charakteristische Verbindung des Chlorjods und Bromjods mit Stärke ist ebenso wie die blaue Jodstärke in der Hitze nicht beständig, sie verschwindet beim Erhitzen, kommt aber wieder zum Vorscheine, sobald die Flüssigkeit erkaltet.

Wie kommt nun die violette Färbung der Stärke bei Prüfung des Jodkaliums zu stande? Niemals kann man aus dem Eintreten derselben auf Vorhandensein von jodsaurem Kalium schlieſsen. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, daſs eine Verunreinigung mit chlorsaurem oder bromsaurem Salze diese Reaktion bedingt. Fügt man zu einer Auflösung von Jodkalium eine sehr geringe Menge chlorsaures Salz (Kalium- oder Natriumchlorat), sodann Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure, so tritt die schon erwähnte violette Färbung ein, deren Intensität von der Gröſse des Zusatzes an Chlorat abhängig ist:

$$KClO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + J_5Cl.$$

Fügt man zu einer Auflösung von reinem Jodkalium eine sehr geringe Menge bromsaures Kalium, sodann Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure, so tritt sofort dieselbe violette Färbung ein:

$$5KJ + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + J_5Br.$$

Oftmals macht diese aber bald einer blauen Färbung Platz, namentlich bei gröſserer Konzentration der Flüssigkeiten, vermutlich weil sich das Chlorjod mit der überschüssigen Jodwasserstoffsäure umsetzt unter Bildung von Salzsäure und Jod.

Daſs Umsetzungen zwischen dem Bromjod und den vorhandenen überschüssigen brom-, resp. jodhaltigen Säuren stattfinden können, macht der folgende Versuch wahrscheinlich. In einer Lösung von bromsaurem Kalium, welche sehr geringe Mengen von Jodkalium enthält, entsteht auf Zusatz von Stärkelösung und Schwefelsäure nur eine gelbrote Färbung, vermutlich weil das sich zunächst bildende Jodbrom, J_5Br, mit der überschüssigen Bromsäure sich gemäſs der Gleichung:

$$5HBrO_3 + J_5Br = 5HJO_3 + Br_6$$

in Jodsäure und Brom umsetzt.

Verunreinigungen von Bromkalium durch jodsaures Kalium geben sich nur durch die gelbrote Färbung der Stärke zu erkennen:

$$5KBr + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 3KSO_4 + 3H_2O + JBr_5,$$

vermutlich, weil in dem frei werdenden Jodbrom, JBr_5, das Brom zu sehr prävaliert.

Das Vorkommen von chlorsaurem Kalium in dem Jodkalium ist leicht durch die Umsetzung von Chlorjod mit fixen Alkalien zu erklären. Chlorjod wird nämlich durch diese in Chlormetall, chlorsaures Metall und Jod zerlegt, welches letztere mit überschüssigem Alkali Jodmetall und jodsaures Salz giebt. Eine analoge Umsetzung dürfte auch Jodbrom erfahren; beide, namentlich aber Chlorjod, werden in dem zur Fabrikation von Jodkalium dienenden Jod oft nicht fehlen. (Pharm. Centralh. **27.** 231—32. Braunschweig.)

A. Mandl, *Über das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins.* Das zu dieser Untersuchung gebrauchte Dipropylanilin wurde aus Anilin und Propyljodid dargestellt. Die salzsaure Lösung desselben giebt in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt die Nitrosoverbindung, welche smaragdgrüne Krystalle bildet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6N_4(NO.)N.(C_3H_7)_2$.

Um das Cyanhydrin daraus darzustellen, wurde jenes in Weingeist gelöst und mit 1 Molekül alkalifreien, durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz erhaltenen Cyankalium, welches ebenfalls in Weingeist gelöst ist, versetzt. Man kocht einige Zeit auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne ein, löst in Weingeist, setzt noch etwas Cyankalium hinzu und wiederholt die Operation. Man wäscht nun den Rückstand mit H_2O und setzt Alkohol hinzu, wodurch sich bei langem Stehen Krystalle ausscheiden. Dieselben wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisiert.

Das so erhaltene Cyanhydrin zeigt den Schmelzpunkt 140°, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kaltem Alkohol und Äther, wird dagegen leicht von siedendem Alkohol und Chloroform aufgenommen. Salzsäure löst es mit roter Farbe. Beim Eindampfen tritt unter Mifsfärbung Zersetzung ein.

Gegen naszierenden Wasserstoff verhält sich das Nitrosodipropylanilin nach der Gleichung:

$$C_{25}H_{37}N_5O_2 + 8H = NH_4CHO_2 + 2\left(C_6H_4{>}{}^{N(C_3H_7)_2}_{NH_2}\right)$$

Das hierbei entstehende Dipropylphenylendiamin wurde nicht näher untersucht. Seine Bildung ist wahrscheinlich. (Monh. f. Chem. **7.** 99—104. April [28.* März.] Wien.)

Rospendowski, *Über isomere Naphtylphenylcarbonyle.* Nach der Theorie giebt es zwei isomere Modifikationen des Naphtylphenylcarbonyls: α und β; beide sind durch Merz und Kollarits im Jahre 1872 durch Einwirkung von Naphtalin auf Benzoesäure bei Gegenwart von P_2O_5 dargestellt worden. Dieses Verfahren giebt nur eine geringe Ausbeute. Im Jahre 1873 erhielten Merz und Grucarewic beide Körper aus dem Benzoylchlorid, welches sie bei Gegenwart von metallischem Zink auf Naphtalin einwirken liefsen. Hier ist die Ausbeute etwas reichlicher: Das α-Derivat herrscht im Reaktionsprodukt vor. Ersetzt man das Zink durch Aluminiumchlorid, so ist, wie der Vf. gefunden hat, die Ausbeute nicht minder gut (85 p. c. der theoretischen), doch mit dem Unterschied, dafs das β-Derivat in überwiegender Menge entsteht.

Das α-Naphtylphenylcarbonyl bildet farblose, durchsichtige Krystallkörner von lebhaftem Glanz, Schmelzpunkt 75,5°; das β-Derivat schmilzt bei 82° und bildet lange, weifse, seideglänzende Nadeln. Beide Isomere spalten sich mit Natronkalk nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7COC_6H_5 + NaOH = C_{10}H_8 + C_6H_5COONa.$$

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung von $C_{10}H_7COC_6H_5$ mit Natriumamalgam erhielt A. Lehne den entsprechenden sekundären Alkohol $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right.CH.OH$. Etwas weiteres ist über diese Körper nicht bekannt.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. Hierbei ist der Vf. bis jetzt noch zu keinen reinen Produkten gelangt und hat den Gegenstand einstweilen liegen lassen.

Einwirkung von Brom. In der Hoffnung, ein Diderivat zu erhalten, wurde nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7COC_6H_5 + 2Br_2 = 2HBr + C_{17}H_{10}Br_2O$$

gearbeitet.

Man löste 50 g von α-$C_{10}H_7CO.C_6H_5$ in Chloroform, brachte die Lösung in einen mit langem, absteigendem Glasrohr versehenem Ballon und setzte allmählich 23 ccm = circa 69 g Brom zu. Es entstand eine ziemlich lebhafte Reaktion, wobei sich Bromwasserstoff entwickelte. Nach gelindem Erwärmen im Sandbad blieb dann das Produkt 6 Tage lang ruhig stehen. Hierauf wurde das überschüssige Brom und $CHCl_3$ im Wasserbad verjagt

und der dadurch erhaltene, nach Bittermandeln riechende Sirup in Ätznatron gelöst, um die letzten Spuren von Brom und Bromwasserstoff zu entfernen. Zuletzt wurde mit Wasser gewaschen. Während dieser Operationen erstarrte der Sirup zu einer plastischen, anfangs weifsen Masse, welche sich bald schmutzig violett färbte, ähnlich wie Chlorsilber im Lichte, und zuletzt hart wurde. Man löste sie in siedendem Alkohol, entfärbte sie durch Tierkohle und filtrierte. Die Lösung schied beim Abkühlen kleine Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren immer eine schwache Färbung behalten.

Das auf diese Weise erhaltene reine Bromderivat bildet kleine, schöne, quadratische, durchsichtige, farblose Tafeln, welche bei 100,5° schmelzen und ohne Zersetzung destillieren. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{11}BrO$. Bei der trocknen Destillation mit Natronkalk bildet sich Benzol und β-Naphtol, woraus man $C_{10}H_6\beta$-Br, αCO.C_6H_5 ableitet.

Oxydation. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali erhielt der Vf. schlechte, dagegen mit Chromsäuremischung (3 Teile $K_2Cr_2O_7$ + 4 Teile H_2SO_4) sehr gute Resultate. 60 g α-$C_{10}H_7COC_6H_5$ wurden gepulvert und in einen Ballon gebracht, welcher 150 g Kaliumdichromat und 213 g Schwefelsäure enthielt, die mit dem $2^1/_2$fachen Volum Wasser verdünnt war; dann erhitzte man im Sandbade. Sofort trat unter Entwicklung von Kohlensäure eine lebhafte Reaktion ein. Nach Beendigung derselben extrahierte man die gebildete Säure durch Natriumcarbonat und unterwarf den gewaschenen und getrockneten Rückstand der wiederholten Oxydation mit derselben Menge Chromsäure. Hierauf extrahierte man von neuem mit Natriumcarbonat etc. Alle alkalischen Extrakte wurden dann stark konzentriert und die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht. Nach dem Erkalten schieden sich kleine bräunliche Krystalle ab, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit vereinigten. Um die Säure völlig zu reinigen, wurden die Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen, in viel heifsem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz vereinigte sich zu krystallinischen Flocken, welche man abfiltrierte, mit Wasser wusch, in reinem Wasser verteilte und durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Die vom Bleiniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Tierkohle entfärbt und konzentriert, worauf sich schöne Krystalle abschieden, die man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser endlich in vollkommen reinem Zustand erhielt. Sie bilden rhombische weifse Tafeln und aus Äther umkrystallisiert, durchscheinende farblose Blättchen; Schmelzpunkt 155°. Sie ist eine starke Säure, welche Carbonate unter Aufschäumen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, destilliert aber mit Wasserdampf nicht über. In Alkohol, Äther und anderen Flüssigkeiten ist sie sehr leicht löslich, ihr Bariumsalz ist in Wasser ziemlich löslich, ebenso das Silbersalz. Diese neue Säure kann nicht mit der Säure C_6H_5.COOH verwechselt werden, welche übrigens bei 120° schmilzt, ebensowenig mit der Phtalsäure, die bei 175° schmilzt. Sie ist ferner nicht identisch mit der Säure α-$C_{10}H_7$.COOH, deren Bildung man bei der Oxydation von α-$C_{10}H_7$.COC_6H_5 voraussetzen konnte, weil die Säure α-$C_{10}H_7$.COOH beim Destillieren über Kalk Naphtalin giebt, während die neue Säure unter gleichen Bedingungen den charakteristischen Geruch des Benzophenons entwickelt. Es kann also nur [*Benzoylphtalsäure* (1, 2, 3) von der Formel $C_6H_5COC_6H_3<^{COOH}_{COOH}$; sein. (C. r. **102**. 872—75. [12.*] April.)

W. H. Perkin und **A. Calman,** *Benzoylessigsäure und einige ihrer Derivate.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 154—72; C.-Bl. 1886. 197.)

W. F. Löbisch und **P. Schoop,** *Untersuchungen über Strychnin.* 2. Abhandlung. (Vergl. S. 148.)

Über Xanthostrychnol und Strychnol. Das Xanthostrychnol, welches durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrostrychnin entsteht, giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Amidostrychnin, identisch mit dem durch Reduktion des Nitrostrychnins erhaltenen.

Daraus gewann man bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid *Acetylamidostrychnin* $C_{21}H_{21}N_2O_2$.NH.C_2H_3O + H_2O, welches ebenfalls in allen Eigenschaften mit dem aus Nitrostrychnin erhaltenen übereinstimmte.

Nach dem Ergebnis der Reduktion liegt also der Beweis vor, dafs das Xanthostrychnol kein Azokörper ist.

Die weitere Beobachtung des Verhaltens des Xanthostrychnols gegenüber Säuren und Alkalien führte schliefslich zur richtigen Auffassung dieser Verbindung.

Wie schon in der ersten Abhandlung erwähnt wurde, überwiegen die basischen Eigenschaften des Xanthostrychnols seine sauren; sehr verdünnte Essigsäure löst dasselbe schon in der Kälte langsam auf, auch von verdünnten Mineralsäuren wird es unter Bildung

einer citronengelben Flüssigkeit sehr leicht gelöst. Neutralisiert man eine solche Lösung vorsichtig mit Ammoniak, so verändert sich die Farbe derselben nicht, sowie man aber einen Tropfen Ammoniak im Überschufs zufügt, schlägt die citronengelbe Färbung in Orange um, indem sich jetzt wieder das Ammonsalz des Xanthostrychnols in Lösung befindet.

Kocht man aber die verdünnte salzsaure Lösung des Xanthostrychnols während einiger Minuten, dann schlägt die schön citronengelbe Farbe derselben in ein viel schwächeres Gelb um. Beim allmählichen Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisationsgrenze bleibt die Lösung klar, bei weiterem Zusatz von Ammoniak entsteht diesmal ein hellgelber Niederschlag. Ein gleiches Verhalten zeigt das Xanthostrychnol, wenn man es einige Zeit in konzentrierter Salzsäure gelöst stehen läfst, es scheidet sich dann nach Zusatz von Ammon in geringem Überschufs auch ohne vorheriges Erwärmen derselbe gelbe Niederschlag wie vorhin aus. Wie die Untersuchung dieses Niederschlages lehrte, geht das in Alkalien leicht lösliche Xanthostrychnol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und in konzentrierter Salzsäure gelöst auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrostrychnin über. Dasselbe wurde abermals in Salzsäure gelöst und das krystallisierte Chlorhydrat, welches die Krystallform und Löslichkeit des Nitrostrychninchlorhydrats zeigte, wieder mit Ammoniak zersetzt, der Schmelzpunkt der so erhaltenen Base war ebenfalls identisch mit dem des Nitrostrychnins.

Es lag nun der Gedanke nahe, dafs die Salzsäure wasserabspaltend gewirkt habe, und dass das Xanthostrychnol ein Hydrat des Nitrostrychnins sei. Es wurde daher der aus der Lösung des Xanthostrychnolkaliums durch Einleiten von Kohlensäure abgeschiedene Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure direkt der Analyse unterworfen. Die Vff. erhielten hierbei Zahlenwerte, welche für das Xanthostrychnol die Formel $C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2.2H_2O$ ergaben.

Die im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknete Substanz erleidet im Luftbade bei 100° C. keine Gewichtsabnahme, bei 150° C. getrocknet, nahm deren Gewicht ab und wurde nach 28stündigem Trocknen konstant. Hierbei verloren 0,3647 g Substanz 0,0256 g an Gewicht, entsprechend 7,01 p. c.; beim weiteren Trocknen trat bei 200° C. nach 30 Stunden wieder Gewichtskonstanz ein, die Substanz hatte jetzt 11,8 p. c. an Gewicht abgenommen und war tiefbraun gefärbt. Aus diesem Verhalten (für die Rückbildung des Nitrostrychnins aus Xanthostrychnol berechnet sich eine Gewichtsabnahme von nur 8,67 p. c.) ist ersichtlich, dafs das dem Nitrostrychnin angelagerte Wasser aus dem Xanthostrychnol durch Trocknen nicht so glatt wieder entfernt werden kann, wie dies durch wasserentziehende Mittel, wie konzentrierte Salzsäure, geschieht.

Auf Grund der Ergebnisse der in der ersten Abhandlung mitgeteilten Analysen haben die Vff. das Xanthostrychnol für isomer mit Nitrostrychnin gehalten. Um dasselbe nämlich zur Analyse im reinsten Zustande zu erhalten, hatten sie den Körper zunächst in das krystallisierte Chlorhydrat übergeführt und aus diesem die Base mit Ammoniak wieder abgeschieden. Es war ihnen damals die so interessante Abspaltung des Wassers durch Säuren noch nicht bekannt, und so haben sie eben Nitrostrychnin wieder erhalten und analysiert.

Wie bereits erwähnt wurde, löst sich das Xanthostrychnol in Alkalien mit grofser Leichtigkeit; nachzutragen ist, dafs es sich auch in Ammoniak und sogar in Trimethylamin auflöst mit gelb oranger Färbung, indessen sind diese Salze so labil, dafs schon beim Erwärmen der wässerigen Lösungen Dissociation eintritt, indem die flüchtige Base entweicht, und freies Xanthostrychnol zurückbleibt. Auch ein Anilinsalz konnte nicht isoliert werden.

In Baryt- und Kalkwasser löst sich das Xanthostrychnol leicht beim Erwärmen auf. Es bildet ein saures und ein neutrales Barytsalz. Die Lösungen der Metallsalze lösen beim Kochen erhebliche Mengen Xanthostrychnol, scheiden dasselbe aber beim Erkalten wieder ab.

Bezüglich der Darstellung des Xanthostrychnols zeigte es sich, dafs es nicht nötig ist, das Nitrostrychnin zur Überführung in jenes mit alkoholischem Kali zu kochen, sondern dafs der gleiche Effekt auch mit wässeriger Kalilauge erreicht wird. Durch Einleiten von Kohlensäure wird dann krystallisiertes Xanthostrychnol abgeschieden.

Es fragte sich nun, ob die Gegenwart der Nitrogruppe im Strychninmolekül es war, welche das Nitrostrychnin befähigte, Wasser unter Bildung eines mit sauren Eigenschaften begabten Körpers aufzunehmen. Zu diesem Zwecke prüften die Vff. die Einwirkung von alkoholischem Kali auf unverändertes Strychnin, hierbei zeigte sich, dafs in der That auch das Strychnin ein dem Xanthostrychnol analoges Hydrat bildet, welches demgemäfs als Strychnol bezeichnet wird.

Die Vff. geben eine genaue Beschreibung desselben. Formel: $C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2O$;

durch Säuren wird es in Strychnin umgewandelt. Im übrigen ist auf das Original zu verweisen. (Monatsh. f. Chem. 7. 75—94. April. [18.* März.] Innsbruck.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, *Über Gärung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure.* 1. Über das Vorkommen der Entwicklung von Methan und Kohlensäure im wasserhaltigen Erdboden.* — In dieser ersten Abhandlung giebt der Vf. zunächst eine Zusammenstellung älterer und neuerer Analysen von Sumpfgas, sowie tabellarische Zusammenstellungen der durch verschiedene Analytiker gefundenen Zusammensetzung der in Steinkohlenlagern ausströmenden und der in den Kohlen eingeschlossenen Gase. Bei allen zeigt sich ein sehr hoher Methangehalt (bis zu 97 p. c.), daneben geringe Mengen Kohlensäure, wechselnde Mengen Stickstoff und mitunter auch etwas Sauerstoff. Hieran schliefsen sich Mitteilungen über die Zusammensetzung der Kohlensäure aus Mineralquellen und ein Bericht über zahlreiche vom Vf. untersuchte Bodengase aus sumpfigen Wässern, Teichen und Seen, z. B. aus dem Bodensee, wobei zugleich der schlammige Grund, sowie das Wasser selbst untersucht wurde. Es zeigte sich, dafs viel weniger die Zusammensetzung des Grundes aus thonigem Schlick oder Sand oder Kies, als die Temperatur von Einflufs ist auf die Entwicklung von Gas. Am 6. September im Jahre 1885 wurde im Bodensee noch bis 8 m Tiefe im Schlamm Entwicklung von Gas nachgewiesen, am 8. Oktober wurde nur noch bis 6 m Tiefe des Wassers im Boden Gasentwicklung gefunden bei Temperaturen des Wassers über dem Boden, die, an verschiedenen Orten gemessen, 12,4° bis 12,8° betrugen. Bei gröfseren Tiefen und niedrigeren Temperaturen ist es trotz zahlreicher Versuche nie geglückt, Gasentwicklung im Grunde nachzuweisen.

Endlich berichtet der Vf. über Versuche, die er zur Beobachtung der Gasentwicklung aus schlammigem Boden aufserhalb des Wassers angestellt hat.

Füllt man einen sorgfältig gereinigten Glaskolben mit Schlamm, der vegetabilische Reste enthält, giefst destilliertes Wasser hinzu oder eine Portion von dem Wasser, aus dem man den Schlamm entnommen hat, zieht den Hals des Kolbens zu einer feinen Röhre aus, biegt diese S-förmig, bringt das offene Ende unter Quecksilber und fängt das sich entwickelnde Gas in übergestülpten, mit Quecksilber gefüllten Absorptionsröhren auf, so erhält man Gasmischungen, welche ganz anders zusammengesetzt sind, als die im Freien aus dem Boden aufgefangenen Gase. Es zeigt sich in ihnen neben Sumpfgas ein bedeutendes Volum CO_2, und der Stickstoff verschwindet in den weiterhin sich entwickelnden Gasportionen bald vollständig. Es wird nur CO_2, CH_4 und etwas Wasserstoff frei, und diese Entwicklung kann monate- selbst jahrelang andauern, in ihrer Geschwindigkeit, wie angegeben, wechselnd mit Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur, während die Volumverhältnisse von CO_2, CH_4 und H_2 nur geringe und im wesentlichen den Absorptionskoeffizienten dieser Gase für Wasser entsprechende Änderungen mit der Temperatur erfahren. Im Freien fliefst die Kohlensäure relativ schnell ab in das Wasser darüber, einerseits wegen ihrer grofsen Löslichkeit im Wasser, andererseits weil sie in seichterem Wasser schnell von Pflanzen verzehrt wird, so dafs der CO_2-Gehalt des Wassers an der Oberfläche des Schlammes stets niedrig gehalten wird. Ist die Temperatur des Bodens und des Wassers noch nicht hoch, wie es im Frühjahr der Fall ist, so überzieht sich die ganze Bodenoberfläche mit Diatomaceen, welche diese Oberfläche braun erscheinen lassen, im Lichte lebhaft CO_2 zerlegen und durch ihre Bewegungen die Diffusion befördern. Im Innern des Schlammes findet man nur leere Kieselschalen von ihnen. Im Sommer scheinen sie von anderen niederen Pflanzen, Algen etc. überwuchert zu werden.

Über den Stoff oder die Stoffe, welche im Boden unter Bildung von Methan und Kohlensäure zerlegt werden, geben Versuche mit Schlamm allein im Glaskolben keinen genügenden Aufschlufs, wenn auch die aufserordentlich grofse Verbreitung dieses Vorganges beweist, dafs es sich nur um ganz allgemein verbreitete Stoffe handeln kann. Es ist ferner ersichtlich, dafs die Gasentwicklung nur durch Zersetzung von Körpern erfolgen kann, die in Wasser nahezu oder ganz unlöslich sind. Das Aufhören des Prozesses bei sehr niederer Temperatur, Wiederbeginnen bei Erhöhung derselben, dauernde Beseitigung des Vorganges durch Erhitzen über 60°, ebenso wie durch Zusatz antiseptischer Substanzen, müssen zu der Überzeugung führen, dafs man es mit einem Gärungsprozefs zu thun hat.

Durch eine Reihe von Versuchen, die zum Teil mehrere Jahre fortgeführt sind, ist es dem Vf. gelungen, diesen Gärungsprozefs in seinen wesentlichsten Ursachen und Erscheinungen kennen zu lernen. Ihre Schilderung wird den Gegenstand einer zweiten Abhandlung bilden, und in einer dritten werden dann die Einwirkungen zu beschreiben

sein, welche dieser organische Auflösungsvorgang auf das Leben der Organismen ausübt, sowie die Metamorphosen und Neubildungen von Gesteinsschichten und Erzgängen, die er langsam, aber in großartigem Maßstabe vollzieht. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 201—217.)

Boutroux, *Über eine saure Gärung der Glykose.* Das Ferment ist ein Mikrococcus, sehr ähnlich demjenigen, welchen der Vf. M. oblongus genannt hat. Er fand ihn mehrmals auf Blüten und Früchten. Säet man ihn in eine Lösung, welche Hefewasser und Glykose nebst überschüssiger Kreide enthält, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Form des Gefäßes ein Kreis kleiner Krystalle am Rande der Flüssigkeitsoberfläche, und bald bedeckt sich diese ganz mit einer dichten Krystallkruste. Wendet man statt Glykose Saccharose an, so bildet sich keine Säure.

Der Vf. hat dasselbe Ferment auch auf die Säure einwirken lassen, welche er früher durch Oxydation der Glykose mittels M. oblongus erhalten und *Zymoglykonsäure* genannt hat. Dieselbe ist isomer, wenn nicht identisch, mit der Glykonsäure. Versetzt man die Lösung des zymoglykonsauren Calciums mit Hefewasser und dem neuen Ferment, so wird das Salz vollständig in ein krystallisiertes Calciumsalz umgewandelt, welches identisch mit dem ist, das aus der Glykose erhalten wurde. Die darin enthaltene Säure nennt der Vf. *Zymoglykonsäure.*

Um sie in freiem Zustand zu erhalten, wurde das Kaliumsalz in ein Kadmiumsalz, welches in Wasser löslich und in verdünntem Alkohol unlöslich ist, umgewandelt, indem man jenes mit einer Lösung von Kadmiumsulfat behandelte. Nach Zusatz von Alkohol filtrierte man und neutralisierte genau mit Ammoniak, worauf das Kadmiumsalz auskrystallisierte. Dieses wusch man erst mit alkoholhaltigem und dann mit reinem Wasser, löste es zur vollständigen Reinigung in warmem Wasser und ließ es daraus durch Abkühlen krystallisieren. Schließlich wurde das Kadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der freien Säure im Vakuum eingetrocknet. Auf diese Weise erhielt man die Säure als eine sirupdicke, fast farblose, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Flüssigkeit von stark saurer Reaktion. Sie ist sehr leicht veränderlich. Durch die geringste Temperaturerhöhung und den geringsten Überschuß von Alkali wird sie braun, mit Ammoniak sehr rasch schwarz. Sie bildet mit Calcium, Strontium und Kadmium drei Salze. Die Salze des Kaliums, Natriums, Ammoniums und Thalliums konnten nur sirupförmig erhalten werden. Die Lösungen der Salze geben mit neutralem oder basischem Bleiacetat und mit Wismutnitrat weiße, amorphe, in Essigsäure lösliche Niederschläge. Der durch neutrales Bleiacetat erzeugte Niederschlag ist in dem überschüssigen Reagens löslich. Die Lösungen der obigen Salze geben in genügend konzentriertem Zustand mit Kalk- und Strontiansalzen allmählich krystallinische Niederschläge, werden aber durch die Salze des Bariums, Magnesiums, Ceriums, Zinks, Eisens und Kupfers nicht gefällt. Sie entfärben Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, unter Bildung eines rostbraunen Niederschlages. Sie reduzieren langsam in der Kälte Silbernitrat, augenblicklich aber beim Erhitzen. Mit ammoniakalischem Silbernitrat erhält man einen schönen Spiegel. Bei Siedetemperatur reduzieren sie die Fehling'sche Lösung, schwärzen Wismutsubnitrat bei Gegenwart von Natron und geben mit Mercuronitrat einen schwarzen und mit Mercurinitrat beim Sieden einen weißen Niederschlag, welcher augenblicklich grau wird.

Einige dieser Salze beschreibt der Vf. genau. Durch die Analyse der Calcium- und Kadmiumsalze wurde die Formel der Säure $C_{12}H_{12}O_{16}$ festgestellt.

Maumené hat die Existenz einer Säure von dieser Formel angekündigt, die er durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Rohrzucker erhielt; er hat sie *Hexepinsäure* genannt. Seine Resultate wurden von C. Heyer bestritten. Eine Vergleichung dieser Säure mit der von dem Vf. gewonnenen ist schwierig, weil Maumené's Angaben sich nicht auf die reine Säure, sondern auf ein Gemenge derselben mit einer zweiten beziehen. Übrigens giebt Maumené an, daß die löslichen hexepinsauren Salze mit neutralem Bleiacetat einen weißen krystallinischen Niederschlag geben, während, wie der Vf. gefunden, die obige Säure einen flockigen Niederschlag erzeugt. Es scheint hiernach nicht, daß beide Säuren identisch sind, und deshalb giebt der Vf. seiner Säure den Namen *Oxyglykonsäure.* Der Name ist sowohl wegen der Zusammensetzung, als auch wegen der Bildung der Säure aus Zymoglykonsäure gewählt. (C. r. **102.** 924—27. [19*] April.)

W. Leube, *Über Harnstoffferment.* Vf. hat die Frage zu lösen gesucht, ob es möglich ist, das seit den Untersuchungen von Musculus (**76.** 247) bekannte Harnstoff zerlegende Ferment von den eine gleiche Wirkung ausübenden Pilzen zu trennen.

Behufs Entfernung der Pilze aus einer pilzhaltigen Harnstofflösung filtriert man letztere durch einen Thoncylinder, der in einen sterilisierten, mit Wattepfropf und Kautschukkappe verschlossenen Glascylinder taucht. Das Filtrat enthält kein ungeformtes Ferment. Daß das Ferment bei der Filtration im Thoncylinder stecken geblieben ist,

kann ausgeschlossen werden, da andere Fermente die Thoncylinderwände zu passieren vermögen. Darnach darf man annehmen, daſs es nicht gelingt, ein harnstoffspaltendes Ferment von den die Harnstoffzerlegung bewirkenden Pilzen zu trennen, und daſs die letzteren und nicht ein von ihnen geliefertes ungeformtes Ferment die Harnstoffumsetzung bedingen. Damit ist aber nicht gesagt, daſs nicht aus schleimhaltigen zersetzten Urinen ein in Wasser lösliches Ferment gewonnen werden kann, doch handelt es sich dabei nicht um ein von den Pilzen geliefertes, von diesen abtrennbares Ferment. (Sitzungsber. d. phys.-med. Societés Erlangen. Heft 17. D. med. Ztg. **7.** 379—80.)

E. Laurent, *Über den angeblichen Bakterienursprung der Diastase.* Viele haben die Theorie des Mikrozyma zu stützen und die Bildung der Diastase bei der Keimung auf die Funktion von Bakterien zurückzuführen gesucht. Dem Vf. ist es jedoch gelungen den Nachweis zu liefern, daſs sich Mikroorganismen im Innern von Pflanzengeweben nicht finden, und daſs daher die Keimung ohne solche vor sich geht. Den Beweis hierfür hat Vf. darin gefunden, daſs er die Samen durch Abwaschen mit Sublimatlösung von etwa äuſserlich anhängenden Bakterien reinigt und die Samen doch keimen, ohne daſs der mit ihnen in enge Berührung gebrachte sterilisierte Nährboden (Nährgelatine) von irgend welchen Mikroorganismen infiziert wäre. Wenn man Querschnitte von Pflanzengeweben mit der Nährgelatine digeriert, so kann man ebenfalls vergebens nach Bakterien suchen. Vf. weist auch gegenüber anderweitigen Angaben (v. Jorisson und Schönbein) nach, daſs selbst bei einer normalen Keimung von Samen, die keine Bakterien enthalten, Nitrate zu Nitriten reduziert werden. (Bull. de l'acad. Belg. **10.** 38; Rep. anal. Chem. **6.** 193.)

A. B. Griffiths, *Über die Anwendung von Ferrosulfat als Dünger.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 114; C.-Bl. 1886. 97.)

Arthur Haupt, *Die Fortschritte der Torfstreu in landwirtschaftlicher Hinsicht.* (Landwirt. Post. 1886. 69—70.)

Berthelot, *Bestimmung des organischen Kohlenstoffes in Bodenarten, welche freien Stickstoff fixieren.* Die früheren Untersuchungen des Vfs. über direkte Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch gewisse thonhaltige Bodenarten haben ergeben, daſs diese Bindung durch verschiedene Organismen vermittelt wird. Deshalb war es von Interesse, eine Methode zu finden, um die relative Menge jener Organismen, welche den Diatomeen anzugehören scheinen, zu bestimmen. Eine Isolierung derselben ist nicht möglich, allein man gewinnt eine Vorstellung von ihrer Menge, wenn man den in ihnen enthaltenen Kohlenstoff bestimmt. Dies kann nach der gewöhnlichen Methode durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff geschehen. Von Sand- oder Thonboden wird man am besten 30 g zur Analyse verwenden, um etwa 100 mg Kohlensäure zu erhalten. Hat man eine Ackererde, welche reich an Kohlenstoff ist, so genügt die 10—15 mal geringere Menge. Was den organischen Wasserstoff betrifft, so ist dessen Bestimmung nicht möglich, weil der bei 100° getrocknete Boden noch reichliche Mengen Wasser zurückhält, eine Temperatur, welche man nicht überschreiten darf, um die organische Substanz nicht zu alterieren. Bei den Analysen ist gleichwohl das bei der Verbrennung entstandene Wasser bestimmt worden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes bietet eine eigentümliche Schwierigkeit dar, weil sowohl in den Ackererden, als auch thonigen Sandböden Carbonate, namentlich von Kalk und Magnesia enthalten sind, die sich bei der Verbrennung teilweise zersetzen. Es ist deshalb unerläſslich, die Carbonate zuvor durch eine verdünnte Säure zu zersetzen, wodurch die Untersuchung verwickelter wird. Die Säure muſs eine flüchtige Mineralsäure sein. Man ist demnach auf die Anwendung von Salzsäure beschränkt. Man bestimmt die Kohlensäure, welche sich entwickelt, wenn man die Masse mit verdünnter Salzsäure einen Moment lang zum Sieden erhitzt und einen Strom kohlensäurefreie Luft hindurchleitet; die gemischten Gase und Dämpfe leitet man zuerst durch einen Schwefelsäuretrockenapparat und dann durch ein mit Kalilauge gefülltes Kugelrohr. Hiernach wäscht man die Erde durch Dekantation, bis das Filtrat chlorfrei abläuft, trocknet im Wasserbade und bringt die getrocknete Masse in das Verbrennungsrohr. Auf diese Weise erhält man den organischen Kohlenstoff der in Wasser und in verdünnter Salzsäure unlöslichen Verbindungen. Ein anderer Teil derselben befindet sich in den Waschwässern. Um letzteren zu erhalten, hat der Vf. folgenden Kunstgriff angewendet. Aus der durch die vorhergehende Bestimmung ermittelten Kohlensäuremenge, welche meist sehr gering ist, berechnet man die Menge verdünnter Salzsäure, welche zu ihrer Zersetzung nötig ist, und gieſst sie auf den Sand mit einem kleinen Überschusse. Dann trocknet man im Wasserbade und zerstört dadurch die Carbonate. Hierauf wird der Kohlenstoff im Rückstand durch Verbrennung bestimmt. Hierbei muſs man aber eine Schicht metallisches Kupfer vorlegen,

UNIVERSITY CALIFORNIA

um das Chlor, welches sich durch Zersetzung der Chloride entwickeln kann, zurückzuhalten. In dieser Weise erhält man den gesamten organischen Kohlenstoff. Andererseits kennt man den Kohlenstoff der unlöslichen Verbindungen. Die Differenz ergiebt also den löslichen Kohlenstoff. Die Bestimmung des organischen Stickstoffes wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt, welche sich auf 1 kg bei 100° getrocknete Erde beziehen.

	Organischer Kohlenstoff			Organ. Stickstoff	Kohlens. der Carbonate
	Gesamtmenge	der löslichen Verbb.	der unlösl. Verbb.		
Thonboden Nr. 1 . . .	0,819	0,638	0,181	0,093	0,020
„ andere Probe, anders behand.	1,908	0,704	1,204	0,094	0,081
Thonboden Nr. 2 . . .	1,784	1,244	0,540	0,141	0,878
„ andere Probe, anders behand.	1,908	0,852	0,328	0,139	0,325
Kaolin Nr. 1	0,916	0,233	0,683	0,025	0,133
„ andere Probe, anders behand.	1,171	0,214	0,957	0,024	0,219
Kaolin Nr. 2	0,563	0,361	0,202	0,067	0,068
„ andere Probe, anders behand.	1,209	0,630	0,579	0,065	0,101

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs 1 kg verschiedener Bodenarten, welche Stickstoff fixieren, 1—2 g organische Substanz (den Sauerstoff hinzugerechnet) enthalten, die den Organismen angehört, welche die Bindung des Stickstoffes bewirken. Die relative Menge des in löslicher und unlöslicher Form gebundenen Kohlenstoffes variiert nach unbekannten Umständen, eine Differenz, die vielleicht auch ihre Ursache in dem analytischen Verfahren hat.

Um den organischen Kohlenstoff mit dem Stickstoff zu vergleichen, legt man die Zusammensetzung der Eiweifskörper zu Grunde, in denen das Verhältnis von N : O = 1 : $3^1/_2$ ist.

Hiernach würde der Kohlenstoff der in dem thonigen Sande und in dem Kaolin No. 2 enthaltenen Eiweifskörper $^2/_{10}$—$^4/_{10}$ und in dem Kaolin No. 1 nur $^1/_{10}$ des Gesamtkohlenstoffes betragen. Letzteres Verhältnis kommt dem für die Pflanzengewebe geltenden nahe; die anderen dagegen stehen in der Mitte zwischen der Zusammensetzung der tierischen und pflanzlichen Gewebe. Vergleicht man den Kohlenstoff der Eiweifskörper mit dem der unlöslichen Verbindungen, so beträgt jener meist die Hälfte bis ein Drittel des letzteren, während sein Verhältnis zu dem Kohlenstoffe der löslichen Verbindungen mehr variiert; dies scheint darauf hinzudeuten, dafs die Stickstoffverbindungen hauptsächlich aus solchen Substanzen bestehen, welche durch Wärme oder durch Säuren unlöslich werden, d. h. aus Albuminoiden, während die Kohlenstoffverbindungen der Klasse der Kohlehydrate angehören, die für sich oder unter Mitwirkung der Säuren löslich sind. (C. r. **102.** 951—54. [24.*] April.)

Berthelot und **André**, *Über die Stickstoffverbindungen des Regenwassers.* Man kennt die Bedeutung, welche die Zuführung von stickstoffhaltigen Substanzen aus den atmosphärischen Wässern zum Boden besitzt; eine genaue und vollständige Bestimmung dieser Zufuhr bietet aber besondere Schwierigkeiten dar. Im allgemeinen beschränkt man sich darauf, den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak und Salpetersäure zu bestimmen. Allein es kommen darin noch andere, nicht flüchtige Stickstoffverbindungen vor, welche im Staub der Luft enthalten sind, und zwar mitunter in so reichlicher Menge, dafs ihr Stickstoffgehalt dem der Ammoniaksalze gleich kommt.

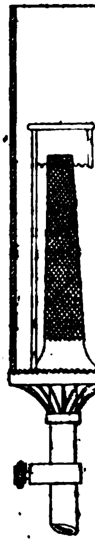
Die Vff. haben dies ja zu wiederholten Malen festgestellt. Um sich davon zu überzeugen, filtriert man das Regenwasser, sammelt die unlöslichen Substanzen sorgfältig, kocht jenes mit Kalkmilch und bestimmt das dadurch entwickelte Ammoniak mit titrierter Schwefelsäure. Hierauf filtriert man, dampft im Wasserbad zur Trockne und bestimmt im Rückstand den Stickstoff mit Natronkalk. Hierdurch erhält man eine neue Menge Ammoniak, welche durch die Zersetzung der löslichen, stickstoffhaltigen Verbindungen entsteht. Andererseits verbrennt man den auf dem Filter gesammelten Staub samt letzterem.

Zu beachten ist, dafs man die Analyse gleich nach dem Regenfall auszuführen hat

und das Wasser nicht erst im Udometer lassen darf, weil sich darin sofort niedere Organismen entwickeln, welche das Ammoniak und die Salpetersäure umwandeln. (C. r. 102. 957. [27.*] April.)

Kleine Mitteilungen.

Über Auer's Gasglühlicht. Der AUER'schen Erfindung liegt die bekannte Thatsache zu grunde, daſs ein aus feuerfesten Materialien hergestelltes maschenartiges Cylindergerippe durch die Flamme eines BUNSEN-Brenners entweder durch Steinkohlengaslicht oder Wassergaslicht zum Glühen gebracht wird. Zur Herstellung des Gasglühkörpers werden im allgemeinen weniger bekannte Substanzen chemisch rein dargestellt, unterliegen dann besonderen Präparationen und werden schlieſslich zu einer Komposition vereinigt. Diese wird dann in flüssigem Zustande auf ein weitmaschiges Baumwollgewebe, ca. 4 Zoll lang, aufgetragen. Nach Erhitzung der Masse durch den BUNSEN'schen Brenner selbst wird die Baumwolle in Asche verwandelt, und erhält man die Form des Gewebes in verkleinertem Zustande. Dieser Glühkörper erhält Cylinderform und schlieſst sich eng um die schmale Flamme des BUNSEN-Brenners. In dem Gewebe ist ein feiner Platindraht eingeschmolzen, welcher an ein einfaches Kupferdrahtgestelle befestigt wird. Der Glühkörper ist an einer gewöhnlichen Brennerkrone befestigt und ein Argandcylinder aufgesteckt. Man kann, je nachdem die Flamme reguliert wird, einen Teil oder den ganzen Körper erglühen machen, und es zeigt sich alsdann ein Gaslicht von vollendeter Reinheit. Die Dauer der Brennstunden beträgt 600 bis 1000, je nachdem der Glühkörper vor hinzutretenden Verunreinigungen, Staub etc. geschützt ist. Für die Groſsindustrie ist bei den minimalen Herstellungskosten des Glühkörpers ein Licht geschaffen, wie solches schon lange erwünscht war.



Den Gasanstalten erwächst durch diese Art Beleuchtung der Vorteil, daſs selbst die minderwertigen Gase, wie solche z. B. regelmäſsig in den letzten Stunden einer jedesmaligen Destillation erzeugt werden, für die Gasglühlichtbeleuchtung gleichwertig mit den besseren Qualitäten sind.

So verbraucht ein gewöhnlicher Straſsenschmetterlingsbrenner, den Wiener Verhältnissen angepaſst, pro Stunde ca. 150—180 l bei einer Flamme von 11 bis 14 Kerzenstärken. Ein Argandbrenner verbraucht pro Stunde 180 bis 220 l für eine Flamme von 14 bis 16 Kerzenstärken. AUER'S Gasglühlicht konsumiert pro Stunde 57 bis 72 l Gas bei einer Leuchtkraft von 20 bis 30 Kerzenstärken.

Dem einfachen Wassergase ist durch AUER'S Glühlicht, da die Karburierung des Wassergases mit allen ihren Mängeln vermieden wird, eine nicht unbedeutende Zukunft vorauszusagen. Die AUER'schen Glühkörper leuchten in der Wassergasflamme der gewöhnlichsten Art mit einer Schönheit, Stärke und Milde, die dem elektrischen Bogenlichte gleichkommt, aber dabei dasselbe an Gleichmäſsigkeit und Ruhe bedeutend übertrifft. Durch Zusatz gewisser Körper hat es AUER mit seiner Lampe in der Hand, ein weiſses, gelbes, dunkel orangerotes oder grünes Licht herzustellen. Er giebt dem Wassergase zur Erzeugung seines Lichtes den Vorzug. Durch alle weiteren Resultate, welche in der Praxis erzielt werden, wird sich zeigen, inwiefern sich dieses Licht für die beiden Gasarten bewährt. Es steht aber jetzt schon fest, daſs bei Anwendung von Wassergas das AUER'sche Glühlicht eine Ersparnis von 50 p. c. ergiebt. Der Kubikmeter Wassergas kostet nur 3 Pfg., ganz abgesehen von der enormen Erhöhung der Leuchtkraft bei Anwendung desselben auf das AUER'sche Glühlicht. (Prakt. Maschin.-Konstr.; Journ. f. Gasbeleucht.; D. Ind.-Ztg. **27.** 166.)

Über medizinische Seifen, von P. G. UNNA. Während Vf. den Wert der Seifen bei der Behandlung von Hautkrankheiten sehr hoch anschlägt, ist er andererseits von der Überzeugung durchdrungen, daſs jede ärztliche Verordnung der gewöhnlichen „medizinischen" Seifen den Stempel der Unwissenschaftlichkeit an der Stirn trägt, da die Zusammensetzung derselben sich jeder Kontrolle entzieht. Um wirklich brauchbare und zuverlässige Präparate zu erhalten, müssen sich seiner Ansicht nach ein Seifenfabrikant und ein von demselben vollständig unabhängiger Apotheker (oder pharmazeutisch gebildeter Chemiker) so in die Darstellung der medizinischen Seifen teilen, daſs der erstere die technische Vollendung des Seifenkörpers übernimmt, letzterer die Inkorporation des Medikaments besorgt und zugleich die fertige Seife im Hinblick auf die mit

Sicherheit zu erwartenden späteren Veränderungen in bestimmten Intervallen einer Analyse unterwirft. Zu solchem Zusammenwirken behufs Produktion der von ihm angegebenen Seifen ist es ihm gelungen, den Seifenfabrikanten THOMAS DOUGLAS und den Apotheker MIELCK in Hamburg zu vereinigen. Vf. verfolgt bei Darstellung seiner Seifen die folgenden Prinzipien. Er läßt nur ein Fett, nämlich das beste Rindstalg, in Anwendung bringen und schließt Kokosnußöl, welches bei längerem Gebrauch die Haut spröde macht, ganz aus. Als Alkali wird in einer Menge, daß die verseifte Masse absolut neutral reagiert, ein Gemisch von 2 (im Hochsommer 3) Tln. frisch bereiteter Natronlauge auf 1 Tl. Kalilauge verwendet. Diese Natronkaliseifen sind fest, wirksamer als reine Natronseifen und blättern nicht, wie jene es zuweilen thun. Da eine neutrale Seife, permanent der Haut einverleibt, allmählich durch Fettentziehung eine unangenehme Sprödigkeit, darauf leichte Kongestion und Abschuppung zur Folge hat, so läßt Vf. seine Seife „überfetten“, indem er ihnen außer der zur vollkommenen Verseifung notwendigen noch eine gewisse Quantität, durchschnittlich 3—4 p. c., freien Fettes (bestehend aus 8 Tln. Talg und 1 Tl. Olivenöl) zusetzt. Die überfetteten Seifen haben noch den Vorteil, daß sie manche Medikamente, wie Säuren (Salicylsäure) und leicht zersetzliche Salze (Sublimat) besser konservieren, als gewöhnliche neutrale Seifen. Im übrigen werden natürlich alle Bestimmungen innegehalten, die für die besten Toilettenseifen schon immer Geltung hatten. Namentlich muß die nach der Verseifung durch kleine Mengen Kochsalz zur Abscheidung gebrachte Unterlauge vollständig entfernt und die Seife ad maximum ausgetrocknet sein. Einen sekundären Zusatz von Glycerin oder Vaseline und das Parfümieren verwirft Vf. als zwecklos grundsätzlich. Die überfettete Natronkaliseife bezeichnet er als „überfettete Grundseife“. Die medizinischen Seifen werden durch Mischen mit der vom Apotheker abgewogenen Menge des Medikamentes und dieser fertigen Grundseife mittels einer Reibevorrichtung hergestellt, und zwar wird das Medikament zuerst mit einem kleinen Teil der zu verarbeitenden Grundseife innigst gemischt und das Gemisch dann dem anderen Teil der Grundseife beigefügt. Was die Anwendung dieser Seifen betrifft, so kann sie eine dreifache sein. Die schwächste ist die gewöhnliche Waschmanier: die Seife wird mit warmem Wasser zum Schäumen gebracht, eingerieben und wieder abgespült. Weit kräftiger ist die Wirkung, wenn man die betreffenden Hauptpartien einschäumt und sofort oder nach einigen Minuten mittels eines trockenen Tuches abreibt; am stärksten, wenn man den Seifenschaum dick aufträgt und eintrocknen läßt. Heißes oder warmes Wasser ist beim Gebrauch der Seifen vorzuziehen.

Die Präparate, für deren Beständigkeit und Wirksamkeit Vf. schon jetzt einstehen kann, sind folgende:

1. *Überfettete Grundseife*, dargestellt, wie schon mitgeteilt, ist gelblichweiß, von Wachskonsistenz und dient nicht bloß als gewöhnliche Waschseife bei allen Arten entzündlicher Hautkrankheiten, wo gewöhnliche Seife verpönt ist (Ekzeme, Erytheme etc.), sondern auch für Gesunde, welche genötigt sind, sich häufig zu waschen. Sie schützt, wenn der Schaum trocken abgerieben wird, vor spröde machenden Einflüssen und ist absolut unschädlich.

2. *Überfettete Marmorseife* (4 Tle. Grundseife, 1 Tl. feinstes Marmorpulver) ist weiß und ziemlich hart (Anwendung bei Akne und Parakeratosen).

3. *Überfettete Ichthyolseife* (9 Tle. Grundseife, 1 Tl. sulfoichthyolsaures Natrium) ist braun, mäßig hart, schäumt gut und riecht etwas (bei allen Arten und Formen von Rosacea).

4. *Überfettete Salicylseife* (65 Tle. Grundseife, 5 Tle. Salicylsäure) ist gelblichweiß, ziemlich weich und muß trocken aufbewahrt werden, weil sie sonst leicht brüchig wird. Verwendbar als desinfizierende, schwach antimykotisch wirkende Waschseife (bei Dermatomykosen, stark juckenden Ekzemen und bei Akne).

5. *Überfettete Zinksalicylseife* (88 Tle. Grundseife, 2 Tle. Zinkoxyd, 10 Tle. Salicylsäure), weiß, sehr hart (bei Eczema madidans und Mykosen).

6. *Überfettete Tanninseifen.* Von solchen sind eine Natrontannatseife, eine Zinkoxydnatrontannatseife und eine Zinktannatseife (bei sehr reizbarer, zarter Haut mit Neigung zu Intertrigines, Erythemen, Abschürfungen u. dergl. in Gebrauch).

7. *Überfettete Rharbarberseife* (95 Tle. Grundseife, 5 Tle. konzentrierter spirituös-alkalischer Rhabarberextrakt) bei leichten Pilzerkrankungen der Haut, als Schutzmittel nach Heilung des Herpes tonsurans.

Die Prüfung der mit anderen Stoffen (Teer, Schwefel, Campher, Jodkalium, Borax, Naphthol) imprägnierten überfetteten Seifen ist noch nicht bis zur Feststellung bestimmter Indikationen gediehen.

Eine einprozentige überfettete Sublimatseife erwies sich bei vielen Erkrankungen sehr nützlich, ist aber noch nicht in einer genügend dauerhaften Weise herzustellen (eine solche wird jetzt bereits nach einer Vorschrift von Dr. E. GEISSLER von T. L. GUTHMANN in Dresden hergestellt; das letztere gilt auch von der Carbolseife. (VOLKMANN's Sammlung klin. Vorträge Nr. 252; D.-Med.-Ztg.; Ind.-Bl. **23.** 90—91.)

Über die russischen Terpentine und die Oxydation derselben, von Kingzett. Die russischen Terpentine zeigen in ihren Eigenschaften sehr grofse Verschiedenheit; dieselbe rührt teilweise von der Art der Destillation, welche in Rufsland vorgenommen wird, her. Auch der Umstand, dafs Terpentin von mehreren Pinusarten gewonnen wird, mag zu der Verschiedenheit der Eigenschaften beitragen. Das Terpentin enthält immer Produkte der sogen. destruktiven Destillation von Harz und Holz, und daneben auch Kohlenwasserstoffe, Kreosot, Teer und verschiedene Säuren. Vf. verwendet zur Bestimmung des Rotationsvermögens von Terpentinen ein Saccharimeter von Zeiss in Jena. Er benutzt die Eigenschaft des Terpentins, sich in Gegenwart von Wasser mit Luft zu oxydieren, zur Herstellung von sogen. „Sanitasflüssigkeit“ und „Sanitasöl“. Nach Vf's. Versuchen beträgt das spez. Gewicht verschiedener Terpentine 0,8620 bis 0,8722. Die Terpentine enthalten 0,49 bis 2,37 p. c. Bestandteile, welche über 100° sieden. Vf. kann die Angaben über die schädliche physiologische Wirkung von Terpentin nicht bestätigen. In der Fabrik der Sanitas Company, Limited, in London, wo die Luft immer Dämpfe von Terpentin enthält, werden gar keine schädlichen Wirkungen beobachtet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **5**. 7.)

Verfahren zum Bleichen von Knochenfett, von H. Krätzer. Man mischt 500 kg auf 70—75° erwärmtes Knochenfett mit 5 kg 30 grädiger Sodalauge, welcher man 2,5 kg Salz beigemischt hat, und läfst 6—8 Stunden oder über Nacht ruhig stehen. Das klar abgesetzte Fett läfst man bis auf 40° erkalten und setzt dazu eine Lösung von 2,5 kg Kaliumdichromat, dann 7,5—10 kg 22 grädige rauchende Salzsäure und mischt. Das Öl wird ununterbrochen tüchtig durchgekrückt, bis sich schliefslich nur noch ein grüner Schein mit weifsem Schaume zeigt, welcher angiebt, dafs das Öl gebleicht ist. Ist das Öl schön gebleicht, so übergiefst man dasselbe mittels einer Giefskanne mit 100 l etwa 75° heifsen Wassers, deckt das Ganze gut zu und läfst absetzen. Steht Dampf zur Verfügung, so läfst man diesen 10—15 Minuten lang einströmen. Durch dieses Auswaschen mit heifsem Wasser oder Dampf wird die etwa noch in dem Knochenfette enthaltene Säure zu Boden gerissen. Ein so gebleichtes Knochenfett ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und von schmalzartiger Beschaffenheit; es zeigt eine rein weifse oder schwach gelbliche Farbe und zeichnet sich namentlich dadurch aus, dafs es an der Luft nur sehr langsam ranzig wird. (Gewerbebl. aus Württemberg 1886. 91.)

Inhalt: Armstrong, H. E., und A. K. Miller, Zersetzung von Bildung von Kohlenwasserstoffen 449. — Auer, Gasglühlicht 462. — Bailey, G. H., Trennung und Bestimm. des Zirkons 451. — Beckurts, H., und W. Freytag, Prüfung von Jodkalium 454. — Behrend, R., Substituierte Harnstoffe 452. — Berthelot, Bestimm. des organischen Kohlenstoffs 460. — Berthelot und André, Stickstoffverbb. im Regenwasser 461. — Boutroux, Saure Gärung der Glykose 459. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Aluminiumorthocresylat 451. — Griffiths, A. B., Ferrosulfat als Dünger 460. — Haarmann, R., Isozuckersäure 450. — Haupt, A., Torfstreu 460. — Hoppe-Seyler, F., Gärung der Cellulose 458. — James, J. W., Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther 451. — Kingzett, Russische Terpentine und Oxydation derselben 464. — Krätzer, H., Bleichen von Knochenfett 464. — Laurent, E., Bakterienursprung der Diastase 460. — Leube, W., Harnstofferment 459. — Lippmann, E., und F. Fleissner, Einwirk. von Cyankalium auf Dinitroanilin 452. — Löbisch, W. F., und P. Schoop, Strychnin 456. — Lutz, E., Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure 449. — Mac Gowan, G., Derivate des Schwefelharnstoffes 451. — Mandl, A., Cyanhydrine des Nitrosodipropylanilins 455. — Perkin, W. H., und A. Calman, Benzoylessigsäure 456. — Roscoe, H. E., Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe 449. — Rospendowski, Isomere Naphtylphenylcarbonyle 455. — Stallard, G., Monobromphtalsäuren 452. — Unna, P. G., Medizin. Seifen 462.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 30. Juni 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Richard Kissling, *Der Einfluſs des Arsengehaltes auf das Volumgewicht der gewöhnlichen 66 grädigen Schwefelsäure des Handels.* Die Frage, in welchem Maſse das Volumgewicht der Schwefelsäure des Handels durch ihren Arsengehalt erhöht wird, ist bis jetzt noch eine offene (vergl. auch LUNGE und NAEF **83**. 399). Vf. hat nun, um dieser Frage näher zu treten, die von zwei Fabriken dargestellten Handelsschwefelsäuren, welche sich in ihrem Gehalte an H_2SO_4 nicht wesentlich, in ihren Volumgewichten jedoch sehr erheblich unterschieden, in der bezeichneten Richtung untersucht.

Der bei einer Vergleichung der in Tabelle I. zusammengestellten Zahlen schon sofort ins Auge springende Einfluſs des Arsengehaltes der Schwefelsäure auf ihr Volumgewicht tritt bei Tabelle II. noch deutlicher hervor. Die Zahlen für die Volumgewichte der reinen Schwefelsäure sind der von LUNGE und NAEF in der oben zitierten Abhandlung mitgeteilten Tabelle entnommen.

Tabelle I.

Schwefelsäure aus der Fabrik H			Schwefelsäure aus der Fabrik N		
Volumgewicht bei 15° C., auf Wasser von 40° C. und den luftleeren Raum reduziert	Gehalt an H_2SO_4 in Prozenten [1]	Gehalt an As_2O_3 in Prozenten	Volumgewicht bei 15° C., auf Wasser von 40° C. und den luftleeren Raum reduziert	Gehalt an H_2SO_4 in Prozenten	Gehalt an As_2O_3 in Prozenten
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,285	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			
1,8418	—	0,207			
1,8418	94,20	0,252			

[1] Die Zahlen dieser Kolumne sind direkt durch Titration gefunden, sie sind also sämtlich zu hoch, da die Säuren des Arsens als Schwefelsäure berechnet wurden.

Tabelle II.

Bezeichnung der zu vergleichenden Schwefelsäuren	1. Prozentischer Gehalt an Schwefelsäure	2. Volumgewicht	3. Prozentischer Gehalt an As_2O_3	4. Berechnetes Volumgewicht der arsenhalt. Säuren (vgl. unten)
I. Säure aus d. Fabrik H	93,60	1,8413	0,254	1,8382
II. „ N	93,67	1,8372	0,035	1,8364
III. Reine Schwefels. (nach Lunge nnd Naef)	93,64	1,8360	—	—
I. Säure aus d. Fabrik H	93,77	1,8415	0,231	1,8384
II. „ N	93,72	1,8373	0,028	1,8365
III. Reine Schwefels. (nach Lunge und Naef)	93,75	1,8363	—	—
I. Säure aus d. Fabrik H	93,93	1,8414	0,231	1,8390
II. „ N	93,06	1,8386	0,037	1,8372
III. Reine Schwefels. (naeh Lunge und Naef)	93,95	1,8369	—	—
I. Säure aus d. Fabrik H	94,20	1,8418	0,252	1,8399
II. „ N	94,04	1,8388	0,039	1,8376
III. Reine Schwefels. (nach Lunge und Naef)	94,12	1,8374	—	—

Aus der vierten Kolumne vorstehender Tabelle ist der Einfluſs zu ersehen, welchen das Auflösen der in der dritten Kolumne verzeichneten Arsenigsäuremengen in reiner Säure von der in der ersten Kolumne angegebenen Konzentration auf das Volumgewicht derselben ausüben würde. Die Zahlen sind unter Zugrundelegung eines Volumgewichtes von 3,7 für Arsenigsäure und unter der Annahme berechnet, daſs beim Auflösen keine Kontraktion stattfindet.

Wie man sieht, sind die experimentell gefundenen Volumgewichtszahlen ausnahmslos erheblich höher, wie die berechneten, man wird daher zu der Annahme gedrängt, daſs auſser dem Arsen noch andere Substanzen ihren Einfluſs in der bezeichneten Richtung geltend machen, worüber noch Versuche angestellt werden.

Die Frage nach dem Einflusse des Bleigehaltes auf das Volumgewicht ist von Kolb verneint worden; jedoch ist dies nur bedingungsweise richtig, da durch einen $PbSO_4$-Gehalt von 0,04 p. c. das Volumgewicht der Schwefelsäure um beinahe vier Stellen der vier Dezimale erhöht wird (Volumgewicht des Bleisulfats = 6,4 gesetzt).

Bei längerem Stehen schied sich aus den an Arsen reichen Säuren der Fabrik H ein groſser Teil der Arsenigsäure als fester krystallinischer Bodensatz ab. Diese Thatsache wurde benutzt, um die obigen Arsenbestimmungen zu kontrollieren.

1000 g Schwefelsäure, deren Gehalt an Arsenigsäure zu 0,207 p. c. bestimmt war, wurden bei Seite gestellt und dann in gröſseren Zeitabschnitten eine Wiederholung der Arsenbestimmung vorgenommen. Es zeigte sich, daſs schon nach 16 Wochen mehr als 55 p. c. der vorhandenen Arsenigsäure abgeschieden waren. (Bekanntlich ist das Arsen in der Schwefelsäure gewöhnlich nur zum teil in der niederen Oxydationsstufe, zum teil aber auch als Arsensäure vorhanden. Dieser Sachverhalt, über welchen Versuche im Gange sind, hat Vf. vorläufig unberücksichtigt gelassen.) (Chem. Ind. **9**. 137—39.)

J. H. van t'Hoff, *Dissociation des Hydrates* $HBr.2H_2O$. Der Wendepunkt in der Kurve, welche Bakhuis-Roozeboom (**35**. 420) für die Dissociationsspannung des Bromwasserstoffhydrates angegeben hat, findet durch das vom Vf. früher entwickelte Gesetz seine Erklärung: daſs jedes zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systeme) vorhandene Gleichgewicht durch eine Temperaturerniedrigung bei konstantem Volum gegen diejenigen zwei Systeme hin sich ändert, dessen Bildung Wärme entwickelt.

Die Umwandlung des Hydrates $2H_2O.BrH$ bei —15,5° und unter einem Drucke von 2,5 Atmosphären in die Bromwasserstofflösung (entsprechend ca. $2H_2O\,1,22\,BrH$) durch Absorption von Bromwasserstoffsäure vollzieht sich ohne Wärmeerscheinung, während die entsprechende Umwandlung unter geringerem Druck Wärme entwickelt, unter gröſserem aber Wärme bindet. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 414—17.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die Löslichkeit von Stickstoffoxyd in Brom.* In 16,22 g Brom wurde Stickoxyd eingeleitet, bis die Lösung der Formel $NOBr_3$ entsprach.

Der Druck dieser Flüssigkeit betrug:

Temperatur	—10°	—9°	—8°	—5°	—4°	—3°	—2°	—0°
Tension in mm	601	617	631	698	729	760	791	889

Schliefslich fand Vf., entgegengesetzt der Ansicht MUIR's (**75**. 562; **76**. 82), dafs die Tension kontinuierlich variiert, wenn die Verbindung zwischen $NOBr_2$ und $NOBr_3$ wechselt, wie dies auch aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Mol.-Anzahl NO auf 1 Mol. Br_2	1,0	0,90	0,79	0,68	0,60	0,42
Tension in mm	889	700	631	545	491	401.

(Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 382—83. Leyden. Jan. 1886.)

A. Joly, *Über die Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure: Sekundäres Hydrat.* (C. r. **102**. 1065—68. [10.*] Mai.)

Emilie Aston und **Spencer Umfreville Pickering**, *Über Doppel- und Trippelsulfate.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 123—30; C.-Bl. 1886. 84.)

Lecoq de Boisbaudran, *Das Holmin (Erde X von Soret) enthält wenigstens zwei Metalle.* Der Verf. weist dies auf spektroskopischem Wege nach. (C. r. **102**. 1003—4. [3.*] Mai.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über das Dysprosium.* (C. r. **102**. 1005—6. [3*.] Mai.)

H. W. Bakhuis-Roozeboom, *Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs bei der Bereitung der Verbindung CrO_2Cl_2 eine Flüssigkeit erhalten wird, welche stets eine Quantität Chlor in Lösung hält. Dieselbe kann bei niedrigen Temperaturen bedeutend sein und wechselt kontinuierlich mit der Temperatur und dem Druck.

Es wurden die Spannungen von Lösungen verschiedener Mengen Chlor in reinem Chromoxychlorid (Siedep. 117°) bei 0° und bei noch niedrigeren Temperaturen bestimmt.

Die Tensionen bei 0° (das Chlor ausgedrückt in Atomen) betrugen:

Quantität des Chlors	1,70	1,43	1,40	1,35	1,30	1,25	1,20	1,16	1,12	1,04	1,00	0,91	0,78	0,68
Tension in cm	130,2	120,8	119,8	118,9	115	112,5	110,1	106,9	105,1	101,6	98,4	92,3	82,4	75,3.

Tensionen zwischen 0° und —26°.

Temperatur	3,08 Cl	2,77 Cl	2,31 Cl	2,00 Cl	1,70 Cl	1,39 Cl	1,24 Cl	1,07 Cl	0,76 Cl
	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
0°					129,5	118,5	111,8	103,1	82,5
— 2°					123,2				
— 3°							103,4		
— 5°							97,5		
— 7°						94,8	92,1		
— 8°						93,0			
— 9°					99,5		87,0		
—10°				101,5					
—11°				—	95,2		81,8		
—12°		110,5		—					
—14°		—		90,2			75,4		
—15°		100,2							
—16°		—		85,1					
—18°		90,5	83,1						
—20°	89,6	86,2	78,0						
—22°	84,4	82,0	73,4						
—24°	79,1								
—26°	76,5								

Gesättigte Lösung bei 76 cm.

Temperatur	Chlor im allgemeinen
0°	0,70
—14°	1,24
—21°	2,31
—24°	3,00

Die Löslichkeit nimmt schnell zu mit Abnahme der Temperatur. Würde das Chlor über —35° flüssig werden, so würde es sich in allen Verhältnissen mit dem flüssigen Chromoxychlorid mischen können. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 379—81.)

A. Cavazzi, *Über die Antimoniate des Wismuts.* Läfst man eine konzentrierte Lösung von antimonsaurem Kali (6 p. c.) auf eine verdünnte Lösung von 2 g Ammoniumwismutcitrat einwirken, so erhält man den Körper $BiO(SbO_3) + aq$ oder $BiSbO_4 + aq$. Ist die Menge des Antimoniates geringer, so entsteht ein basisches Salz $2(BiO)_3SbO_4 + aq$. Vermehrt man die Menge des Antimoniates, so scheint sich eine zwischen $BiO.SbO_3$ und $3Bi_2O_3.Sb_2O_5$ intermediäre Verbindung $2Bi_2O_3.Sb_2O_5$ zu bilden. (Gazz. Chim. Ital. **15**. 37.)

P. Hautefeuille und **J. Margottet**, *Über die Verbindung der Phosphorsäure mit Titansäure, Zirkonerde und Zinnoxyd.* (C. r. **102**. 1017—1019. [3.*] Mai.)

A. Ditte, *Einwirkung der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze.* Ammoniumvanadinphosphate, $4VO_5.PO_5.3NH_4O.16HO$; $2VO_5.4PO_5.5NH_4O.24HO$ und $3VO_5.2PO_5.5NH_4O.24HO$. — Ammoniumvanadinarseniat $2VO_5.4AsO_5.5NH_4O.18HO$; Ammoniumvanadinmolybdat $2VO_5.4MO_3.3NH_4O.9HO$. Ammoniumvanadinwolframat $VO_5.5WO_3.2NH_4O.10HO$. Ammoniumvanadinjodat $2VO_5.5JO_5.3NH_4O.20HO$; Ammoniumvanadinoxalat $3VO_5.4C_4H_2O_8.8NH_4O.12HO$. Ammoniumvanadinchromat $VO_5.2CrO_3.2NH_4O.7HO$; Ammoniumvanadinjodat $2VO_5.5JO_5.3NH_4O$, ferner die entsprechenden Salze, welche aus den Ammoniumsalzen der Schwefel-, Jod-, Bor-, Essig-, Salpeter-, Überchlor- und Kohlensäure entstehen.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die verschiedenen Ammoniumsalze auf Vanadinsäure in dreierlei Weise wirken können.

1. Die Vanadinsäure ist fähig, sich mit der Säure des entsprechenden Salzes zu verbinden. Sie bildet dann ein Ammoniaksalz einer komplexen Säure. Es ist zu bemerken, dafs die Lösungen dieser Salze in Berührung mit überschüssigem Ammoniak nicht sofort farblos werden; sie verhalten sich wie die roten Lösungen der sauren Ammoniumvanadate, welche zuerst gelb werden und sich dann nach einigen Stunden in der Kälte oder nach einigen Augenblicken in der Wärme entfärben. Die sauren Ammoniaksalze können demnach in ihrer Lösung eine zeitlang, trotz der Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, existieren, bevor sie in neutrale Salze übergehen.

2. Die Vanadinsäure zersetzt das Ammoniaksalz unter Bildung eines sauren Salzes und eines sauren Ammoniumvanadats, welches, wenn man bei Siedehitze arbeitet, immer das Trivanadat ist. Hieraus läfst sich schliefsen, dafs in der Nähe von 100° die Bildungswärme des Ammoniumtrivanadats die Zahl der Kalorien überschreitet, welche sich entwickeln, wenn ein saures Ammoniumsalz der zweiten Gruppe sich mit Ammoniak zu dem entsprechenden neutralen Salz verbindet.

3. Endlich übt die Vanadinsäure auf gewisse Ammoniaksalze gar keine Wirkung aus. Dies ist der Fall für diejenigen Ammoniaksalze, welche, wie das Nitrat, in ihrer Lösung kein saures Salz bilden; die Bildungswärme des Ammoniumtrivanadats, welche genügt, um die Entstehung saurer Salze im vorhergehenden Falle zu bewirken, ist demnach geringer, als etwa 12 cal, welche Zahl die durch Verbindung einer Säure mit gelöstem Ammoniak zu einem neutralen Ammoniaksalze entwickelte Wärmemenge repräsentiert. (C. r. **102**. 1019—1022 und 1105—1107. [3.*] und [10.*] Mai.)

Edo Claassen, *Notizen zur Extraktion von Vanadium aus Magnetit; über das Verhalten einiger Vanadiumverbindungen gegen Reagenzien; über ihre quantitative Bestimmung und ihre Trennung von Chrom.* (Amer. Chem. Journ. **7**. 349—353. Cleveland, Ohio.)

4. Organische Chemie.

Ad. Lieben und **S. Zeisel**, *Über Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate.* 4. Abhandlung. *Tiglinaldehyd und seine Derivate.* (Vergl. **83**. 293 und 597.)

Acetaldehyd und Propionaldehyd, im Verhältnis gleicher Moleküle mit einem gleichen Volum Natriumacetatlösung 30 Stunden lang auf 100° erhitzt, geben als Kondensationsprodukt *Tiglinaldehyd (α-β-Dimethylakrolein)* von der Konstitution, CH_3.CH:C.(CH_3).CHO. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 115,8° (korr.) verbindet sich mit Brom zu Dibromvaleraldehyd, $C_5H_8Br_2O$, giebt mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens einen starken öligen Niederschlag und mit Natriumdisulfit eine krystallinische, sehr leicht lösliche Doppelverbindung.

Durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure entstehen aus dem Tiglinaldehyd wie beim Crotonaldehyd drei Produkte: Valeraldehyd, Amylalkohol und ein ungesättigter Alkohol, $C_5H_{10}O$, den man α-β-Dimethylallylalkohol oder Tiglylalkohol bezeichnen könnte. Letzterer giebt nach dem Behandeln mit Brom und darauffolgendem Kochen mit Wasser am Rückflußkühler: *Pentenylglycerin.* Der Amylalkohol ist das bis jetzt kaum bekannte *Methyläthyläthol*, d. i. *Methyläthylcarbincarbinol*, (CH_3).CH.(C_2H_5).CH_2OH. (Dieselbe Konstitution wird bekanntlich für den optisch inaktiven Amylalkohol vermutet.) Er giebt bei der Oxydation mittels Chromsäuremischung: Kohlensäure, Methyläthylketon und Valeriansäure (Methyläthylessigsäure), und letzterer geht bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in ätherischer Lösung in Methyläthyloxyessigsäure über.

Das oben erwähnte Pentenylglycerin, CH_3.CH(OH).C(CH_3)(OH)CH_2.OH, ist eine sehr dicke farblose Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, Siedepunkt 157,3°—159,3° bei 23—24 mm Druck und 163,4—165,4° bei 30 mm Druck. Es läßt sich mit Essigsäureanhydrid leicht in Pentenyltriacetin, $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$, umwandeln. (Monh. f. Chem. 7. 53—74.)

Anton Schnell, *Über Nitromethylsalicylaldehyd und einige daraus darstellbare Verbindungen.* Der *Metanitromethylsalicylaldehyd* wird, wie schon Voswinkel gezeigt hat, beim Eintragen des bei 53° schmelzenden Methylsalicylaldehyds in rauchende Salpetersäure erhalten. Wenn man darauf achtet, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 15° C. steigt, so gewinnt man beim Eingießen der salpetersauren Lösung in kalt gehaltenes Wasser etwa 105 p. c. von dem angewandten Aldehyd als Nitroverbindung, welche bei 89—90° schmilzt.

Alle Versuche, den Nitromethylsalicylaldehyd durch subsequentes Amidieren, Diazotieren und Hydroxylieren in einen hydroxylierten Methoxybenzaldehyd umzuwandeln, schlugen fehl. Zwar bildet sich, wenn man eine Auflösung von Nitromethylsalicylaldehyd in wässerigem Ammoniak mit einer zur Reduktion der Nitrogruppe genügenden Menge Eisensulfats versetzt, die Flüssigkeit mit dem sich darin bildenden Niederschlage 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, eine sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch abscheidende Substanz, die zugleich die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Amins zeigt; allein dieselbe erwies sich als so leicht zersetzlich und so schwierig darstellbar, daß Vf. darauf Verzicht leistete, dieselbe als Ausgangsmaterial für die Darstellung eines hydroxylierten Methylsalicylaldehyds zu benutzen. Deshalb wurde nitrierte Zimmtsäure zum Ausgangspunkt gewählt.

Wenn man Metanitromethylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, so gewinnt man *Metanitroorthomethoxyzimmtsäure*, C_6H_3(CH.CH.COOH)^1(OCH_3)^2.NO_2^{5}; dieselbe schmilzt bei 238°. Das Barium- und Silbersalz wurde analysiert. Löst man die Säure in einem Überschuß von Ammoniak, fügt eine Lösung von Eisensulfat in der zur Reduktion der Nitrogruppe erforderlichen Menge hinzu, nachdem man letzteres mit Ammoniak neutralisiert hat, erhitzt das Ganze 20 Minuten auf dem Wasserbade und übersättigt das Filtrat ganz schwach mit Essigsäure, so scheidet sich *Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure*, C_6H_3(CH.CH.COOH)^1.(OCH_3)^2.(NH_2)^5, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 189° ab. — Natriumnitrit und konzentrierte Salzsäure verwandelt diese Amidosäure in *Orthomethoxyzimmtsäurediazochlorid*, C_6H_3.(C_2H_2.COOH)^1(OCH_3)^2(N-N-Cl)^5, welches sich leicht zersetzt. Das *Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazonitrat*, C_6H_3(C_2H_2.COOH)^1(OCH_3)^2(N-N-NO_3), ist weit beständiger als das Chlorid und bildet sich aus der braunen Lösung des letzteren mit Salpetersäure. Das Nitrat verpufft im Schmelzrohr bei 151—152°. — Beim Kochen des Chlorids oder besser des reineren Nitrats entsteht die *Metoxyorthomethoxyzimmtsäure*, C_6H_3(C_2H_2.COOH)^1(OCH_3)^2(OH)^5, welche gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 179—180° bildet.

Beim Schmelzen dieser Zimmtsäure mit Kali tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein; die Schmelze lieferte nur geringe Mengen eines krystallisierten Produktes, welches sich als ein Gemenge verschiedener Dioxybenzoesäuren erwies.

Beim Methylieren der Oxymethoxyzimmtsäure erhält man zunächst einen Trimethyläther, ein rotbraunes dickflüssiges Öl, welches, mit Kalilauge zersetzt und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung unter Entwickelung eines eigentümlichen, stark phosphorähnlichen Geruches, in die schönen hellgelben Krystalle der *Metamethoxyorthomethoxy-*

zimmtsäure, $C_6H_2(C_2H_2.COOH)^1(OCH_3)^2(OCH_3)^5$, übergeht; Schmelzpunkt 143°. — Die Oxydation dieser Säure mittels alkalischer (möglichst wenig Natriumcarbonat enthaltender) Permanganatlösung bei ganz mäfsiger Temperatur liefert den *Dimethylgentisinaldehyd*, $C_6H_3.(COH)OCH_3)_2$ (Schmelzpunkt 50—51°; TIEMANN und MÜLLER, **81**. 689).

Daraus erhellt, dafs die Nitrogruppe beim Nitrieren des Methylsalicylaldehyds, ebenso wie beim Benzaldehyd in eine Metastellung zur Aldehydgruppe tritt, und dafs mithin der Nitromethylsalicylaldehyd als Metanitromethylsalicylaldehyd zu bezeichnen ist. Es geht ferner aus den Versuchen hervor, dafs man auf dem eingeschlagenen Wege mit Leichtigkeit zu einer Verbindung gelangen kann, welche an Stelle der Nitrogruppe eine Methoxylgruppe enthält. Es ist somit auch nicht mehr zweifelhaft, dafs man zu dem entsprechenden metahydroxylierten, orthomethoxylierten Benzaldehyd gelangen wird, wenn man statt der beschriebenen dimethylierten Zimmtsäure die metaacetoxylierte, orthomethoxylierte Zimmtsäure einer geeigneten Oxydation mit Chamäleon unterwirft. (Inaug.-Dissert. 28. Oktober 1885. I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Richard Stephan, *Zur Kenntnis der Amidosäuren, speziell der substituierten Amidosäuren*. Vf. stellte seine Versuche an, um zu zeigen, dafs auch das Cyanhydrin eines Aldehyds der aliphatischen Reihe zur Darstellung substituierter Amidosäuren geeignet ist, wie dies von TIEMANN und FRIEDLÄNDER (**81**. 689) und von TIEMANN und PIEST (**81**. 690) für die Cyanhydrine des Benzaldehyds und Acetons erwiesen worden ist.

Das Cyanhydrin des Acetaldehyds wurde stets mit Vorteil durch Digestion von käuflichem Äthylaldehyd mit der äquivalenten Menge Blausäure in verschlossenen, auf Druck geprüften Flaschen im Wasserbade dargestellt. Das Acetaldehydcyanhydrin wurde dann mit der äquivalenten Menge Anilins versetzt und das Gemenge 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das dadurch gewonnene *α-Anilidopropionitril*, $CH_3.CH(NHC_6H_5)CN$, schmilzt bei 92°. Von heifser Salzsäure wird das Nitril in ziemlicher Menge aufgenommen; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle ab, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 86° schmelzen und wohl als salzsaures Nitril zu betrachten sind. Dieselben geben ihre Salzsäure sehr leicht ab; Wasser scheidet aus der salzsauren Lösung das Nitril unverändert ab. Ein gleiches Verhalten zeigt das Nitril verdünnter Schwefelsäure gegenüber.

Das Nitril löst sich in kochendem Wasser unter teilweiser Zersetzung in seine Komponenten: Aldehyd und cyanwasserstoffsaures Anilin, auf; letzteres spaltet sich wiederum in Anilin und Blausäure.

Salzsäure, sowol die verdünnte als auch die konzentrierteste, war nicht im stande, eine Verseifung zu bewirken; es trat vielmehr beim Kochen damit eine allmähliche Zersetzung ein, analog der beim Digerieren der wässerigen Lösung. Ebensowenig konnte Kalilauge die gewünschte Umwandlung veranlassen. Die Verseifung gelang schliefslich mittels konzentrierter, oder auch solcher mit $^1/_{10}$ Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure, in welche das Nitril allmählich eingetragen wurde. Das aus dem Reaktionsprodukt abgeschiedene *α-Anilidopropionamid*, $CH_3.CH(NHC_6H_5)CONH_2$, schmilzt bei 140—141°; beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird eine Zersetzung eingeleitet unter Entwicklung von Ammoniak und Anilinabspaltung, bei welchem Vorgange voraussichtlich auch Milchsäure gebildet wird. — Das Amid kann man durch Kochen in ziemlich konzentrierter Salzsäure (oder durch längeres Stehenlassen des Gemisches) in *α-Anilidopropionsäure*, $CH_3.CH(NH.C_6H_5)COOH$, überführen. Die reine Säure schmilzt bei 163° und sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt.

In ähnlicher Weise, wie die eben geschilderten α-Anilidopropionderivate werden nun auch die analog zusammengesetzten *p*- und *o-Toluidoverbindungen* erhalten.

α-p-Toluidopropionitril, $CH_3.CH(NH.C_7H_7)CN$, schmilzt bei 82° und zeigt ähnliche Eigenschaften, wie die analoge Anilidoverbindung. — *α-p-Toluidopropionamid*, $CH_3CH(NHC_7H_7)CONH_2$, schmilzt bei 145° und ist leichter zersetzlich als das korrespondierende Anilidoamid. — *α-p-Toluidopropionsäure*, $CH_3.CH(NH.C_7H_7)COOH$, aus dem Amid durch Verseifen mit Salzsäure gewonnen, schmilzt bei 152° und zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, wodurch die farblosen Blättchen eine gelbe Färbung annehmen.

α-o-Toluidopropionitril schmilzt bei 72—73°, das *α-o-Toluidopropionamid* bei 125° und die *α-o-Toluidopropionsäure*, aus wässeriger Lösung abgeschieden, bei 123°, aus alkoholischer Lösung bei 116°. Diese Erniedrigung des Schmelzpunktes ist mit einer Bräunung der nadelförmigen Krystalle verbunden, ohne dafs die Analyse eine Veränderung konstatieren kann.

Kalihydrat wirkt auf die obigen Nitrile in der Weise ein, dafs die Aminbase abgespalten wird, während der übrige Atomkomplex eine weitere Zersetzung erleidet. — Rauchende Salpetersäure wirkt äufserst energisch unter völliger Zerstörung der Nitrile. Die salzsauren Lösungen der Nitrile geben mit alkoholischem Platinchlorid versetzt,

Niederschläge von schönen goldgelben Krystallblättchen, die aber schon beim Waschen mit Wasser wieder in ihre Komponenten zerfallen; mit starken Basen bilden die drei beschriebenen Säuren Salze von wenig ausgesprochenen Eigenschaften. Die *α*-o-Toluidosäure ist nicht sublimierbar.

Brom führt das *α*-Anilidopropionitril in das *α-Anilidotribrompropionitril*, $CH_3.CH(NHC_6H_2Br_3)CN$, über. Dasselbe stellt gelbgefärbte filzige Nadeln vor, welche bei 130° schmelzen. Das *α-o-Toluidodibrompropionitril* schmilzt bei 105° und das *α-p-Toluidodibrompropionitril*, $CH_3.CH(NHC_6H_2CH_3Br_2).CN$, bei 117°. Bei dem Bromieren tritt, wie Versuche erwiesen, das Brom in die Anilido- resp. Toluidogruppe ein.

Beim Schmelzen von Schwefel mit *α*-Anilidopropionitril konnte die Bildung eines dem Benzyl-o-Amidophenylmerkaptan analog zusammengesetzten Körpers (**80.** 131) nicht konstatiert werden. Ebenso resultatlos verliefen die Versuche, durch Oxydation von den dargestellten Anilidoverbindungen zu den Dicarbonsäuren zu gelangen, ferner aus dem Nitril durch naszierenden Wasserstoff das *α*-Anilidopropylamin darzustellen, und schliefslich die Untersuchungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Anilidoverbindungen. (Inaug.-Dissert. 3. März 1886. Berlin. I. Chemisches Laboratorium der Universität.)

Oscar Schulz, *Über Benzenylazoxime und Benzenylazoximcarbonsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis ringförmig geschlossener Verbindungen.* Erhitzt man Benzenylamidoxim (**F. Tiemann**, Ber. Chem. **17**. 126; **Krüger, 86.** 51) und Essigsäure zu gleichen Molekülen, so tritt bei der Siedetemperatur der Essigsäure eine gleichmäfsige Reaktion ein. Unterbricht man die Operation, sobald der Geruch nach Benzonitril sich zeigt, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 107° und von bedeutender Resistenz auch gegen sehr energische chemische Agenzien abscheiden. Die betreffende Substanz ist *Dibenzenylazoxim*, $C_6H_5C{<}^{NO}_{N}{>}C.C_6H_5$. Neben diesem bildet sich bei obiger Reaktion Benzamid und Ammoniumacetat. In ganz analoger Weise wie Eisessig wird Benzenylamidoxim durch Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure zersetzt. Dabei geht das Amidoxim zunächst unter Abspaltung von Hydroxylamin, welches sich allerdings dem Nachweis entzieht, in Benzamid über. Das Hydroxylamin wird in der stark essigsauren Auflösung zersetzt; das Benzamid spaltet sich in Ammoniumacetat und Benzoesäure, welche ihrerseits das noch unzersetzte Benzenylamidoxim in Dibenzenylazoxim überführt.

Läfst man in eine absolut ätherische Lösung von Benzenylamidoxim völlig reines, mit der vierfachen Menge absoluten Äthers verdünntes Acetylchlorid langsam eintropfen und nach Beendigung der Operation einige Stunden stehen, so erhält man dünne Plättchen oder flache Prismen vom Schmelzpunkt 96°, welche als *acetyliertes Benzenylamidoxim*, $C_6H_5C{<}^{NO.C_2H_3O}_{NH_2}$, anzusehen sind und beim Kochen mit Wasser in Benzenylazoximäthenyl (s. u.) übergehen.

Propionylbenzenylamidoxim, $C_6H_5C{<}^{NO.C_3H_5O}_{NH_2}$, entsteht bei Einwirkung von Propionylchlorid auf Benzenylamidoxim; Schmelzpunkt 93°. Mit Wasser gekocht, liefert es Benzenylazoximpropenyl (s. u.). — Das *Butyrylbenzenylamidoxim*, $C_6H_5C{<}^{NO\,.\,C_4H_7O}_{NH_2}$, wird auf analoge Weise aus normalem Butyrylchlorid und Benzenylamidoxim dargestellt, krystallisiert in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

Benzenylazoximäthenyl, $C_6H_5C{<}^{N-N}_{N}{>}C.CH_3$, erhält man am besten, wenn man zu einer konzentrierten Auflösung des Benzenylamidoxims in absolutem Äther 1 Mol. Essigsäureanhydrid bringt. Die Verbindung schmilzt bei 41° und siedet unzersetzt bei 244°. — Das *Benzenylazoximpropenyl*, $C_6H_5C{<}^{NO}_{N}{>}C.C_2H_5$, ist ein aromatisch riechendes, nahezu farbloses Öl, welches bei 255° siedet und, auf 10° abgekühlt, noch nicht erstarrt. — Das *Benzenylazoximbutenyl*, $C_6H_5C{<}^{NO}_{N}{>}C.C_3H_7$, ist ein Öl, welches bei 265° siedet. Die letzten beiden Verbindungen bilden sich wie die erstere aus den entsprechenden Anhydriden und Benzenylamidoxim.

Zweibasische Säuren bieten in ihrem Verhalten zu Benzenylamidoxim keine wesentlich neuen Momente; die mit Oxalsäure und Bernsteinsäure angestellten Versuche ergaben, dafs diese beiden Säuren, ebenso wie alle bisher angewendeten einbasischen, das Benzenylamidoxim in Dibenzenylazoxim umwandeln.

Bei Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid — also des Anhydrids einer zweibasi-

schen Säure — findet die Bildung von *Benzenylazoximpropenyl-w-Carbonsäure*, $C_6H_5C<\overset{NO}{N}>C.C_2H_4COOH$, statt. Die Temperatur darf 100° nur wenig bei der Darstellung dieser Verbindung übersteigen. Die Substanz wird in Form glänzend weifser, rhombischer Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 120° erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie unverändert auf. Vf. analysierte das Silber-, Kupfer-, Blei-, Barium- und Calciumsalz der Säure. Das Bleisalz ist basischer Natur von der Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2O_3Pb.OH$, das Bariumsalz krystallisiert mit 1 Mol., das Calciumsalz mit 7 Mol. Krystallwasser. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf obige Carbonsäure gelang es nicht, das *Benzenylazoximpropenyl-w-Carbonsäurechlorid* in der zur Analyse erforderlichen Reinheit zu gewinnen; das Säurechlorid verträgt eine Steigerung der Temperatur über 120° nur schwer, und bei 128° trat stets Zersetzung ein. Ammoniumcarbonat wandelt das Chlorid in das Säureamid um. Unter den bei der Destillation des Chlorids erhaltenen Zersetzungsprodukten wird des *Kyaphenins* besonders Erwähnung gethan. — Der *Äthyläther* der Benzenylazoximpropenyl-w-Carbonsäure stellt ein hellgelb gefärbtes Öl von aromatischem Geruch vor, welches bei 255° unter Zersetzung siedet. Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich wieder Kyaphenin. — *Benzenylazoximpropenyl-w-Carbonsäureamid*, $C_6H_5C<\overset{NO}{N}>C.C_2H_4CONH_2$, dessen Darstellung beim Chlorid erwähnt wird, erhält man auch durch Digerieren des Äthyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 200°; es krystallisiert in feinen, bei 168° schmelzenden Nadeln.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Carbonsäure wurden Dibenzenylazoxim nachgewiesen und in kleiner Menge ein bei 160° schmelzender indifferenter Körper, welcher wahrscheinlich ein nach der Formel: $C_6H_5C<\overset{NO}{N}>CCH_2.CH_2.C<\overset{ON}{N}>C.C_6H_5$ zusammengesetztes Azoxim ist. —

Von o-Phtalsäureanhydrid wird das Benzenylamidoxim in genau analoger Weise wie durch Bernsteinsäureanhydrid umgewandelt in *Benzenylazoximbenzenyl-o-Carbonsäure*, $C_6H_5C<\overset{NO}{N}>C^1C_6H_4C^2OOH$, bei 151° schmelzende weifse Nadeln; als Nebenprodukt entsteht nahezu reines Dibenzylazoxim, welches in noch gröfserer Menge vorhanden ist, wenn 1 Mol. des Anhydrids mit 2 Mol. des Amidoxims zusammengeschmolzen werden. Bleiacetat liefert mit der Säure ein basisches Bleisalz; das Bariumsalz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser. Aufser diesen wurden das Silber-, Kupfer- und Calciumsalz analysiert. — Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Säure entstehende *Chlorid* bildet ein schweres, nicht unzersetzt destillierbares Öl; bei der Destillation zerfällt es in Salmiak, Kyaphenin und Benzonitril. — Der *Äthyläther* ist ein schwach riechendes, gelbes Öl, welches selbst bei stark vermindertem Druck (um 166°) nicht unzersetzt destilliert werden konnte. — Das *Amid* schmilzt bei 160°. (Inaug.-Dissertat. 27. März 1886. Berlin. I. chemisches Laboratorium der Universität.)

H. Hager, *Notiz zu den Hopeïnreaktionen.* Die Angabe, dafs Hopeïn durch Ätzalkali gefällt wird, und der Niederschlag in einem Überschufs der Ätzalkalilauge nicht löslich sei, ist unrichtig. Als der Vf. zu der salzsauren Hopeïnlösung Atzkalilauge zusetzte, so erhielt er sofort einen starken weifsen Niederschlag, als er aber 15 Minuten später die Reaktionen revidierte, fand er an Stelle einer Flüssigkeit mit weifsem Niederschlage eine total klare farblose Flüssigkeit ohne jeden Bodensatz, es war also der Niederschlag in Lösung übergegangen. Bei Wiederholung dieser Reaktion trat sofort der weifse Niederschlag ein und verschwand im Verlaufe von sechs Minuten vollständig. Hier liegt ein gleiches Verhalten vor, bezüglich der Löslichkeit in Ätzkalilauge, aber bei Morphin kommt ein Niederschlag erst gar nicht zur Erscheinung, es erfolgt sofort Lösung, wenn Ätzlauge im Überschusse zugesetzt wird.

Auch die anderen Reaktionen, welche Hopeïn und Morphin in gleicher Art zeigen, sind in ihrem Verlaufe nicht ganz dieselben, nur das Reaktionsresultat ist ein und dasselbe. Während Morphin z. B. Jodsäure sofort reduziert, geht Hopeïn mit der Reduktion nur langsam vor. Ein geringer Unterschied ergiebt sich stets im Verlaufe derselben gleichen Reaktionen bei beiden Alkaloiden.

Nach einer Notiz in einem englischen Blatte wurde Hopeïn des Handels als ein Gemisch des Cocaïns mit Morphin charakterisiert. Bei näherer Prüfung wäre man sicher zu einem anderen Schlusse gekommen.

Die Substanz im Hopeïn, welche Williamson mit Isomorphin bezeichnet, hielt Vf. für amorphes Hopeïn, denn er versuchte eine Absonderung dieser amorphen Substanz, indem er die Mutterlauge aus einer Krystallisation denselben Reaktionen unterwarf, aber keine von dem krystallisierten Hopeïn abweichende Resultate erlangte. Die Reaktionen

des krystallisierten und des amorphen Hopeïns waren so ziemlich dieselben, nur die Zeit, welche der Verlauf der Reaktion beanspruchte, divergierte in der Länge um eine Wenigkeit. (Pharm. C.-H. **27**. 242.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Berthelot und **André**, *Über die Bildung von Oxalsäure bei der Vegetation.* Die Vff. haben ihre früheren Untersuchungen (**85**. 709) mit Chenopodium quinoa, Amarantus caudatus, Mesembrianthemum cristallinum und Rumex acetosa fortgesetzt. Diese Pflanzen bieten sehr verschiedene Bedingungen dar. Der Saft von Rumex acetosa ist sehr stark sauer, von Mesembrianthemum cristallinum, einer fetten Pflanze, sehr wässerig und anfangs neutral, wird aber während des späteren Wachstums sauer; die Säfte von Chenopodium quinoa und Amarantus caudatus sind dagegen entweder gar nicht oder nur sehr schwach sauer. Diese Pflanzen unterscheiden sich ferner durch die Verteilung der löslichen und unlöslichen Oxalate; letztere überwiegen in jeder Wachstumsperiode und in allen Teilen der Pflanze bei Amaranthus caudatus, während in Mesembrianthemum cristallinum gegen das Ende des Wachstums fast alle Oxalsäure in Form löslicher Salze vorhanden ist. Bei allen genannten Spezies und in jeder Periode überwiegen die Oxalate in den Blättern, welche der Ort ihrer Bildung zu sein scheinen, eine Bildung, die mit der der Eiweißkörper in Korrelation steht.

I. *Rumex acetosa.* Diese Pflanze wurde vom Samen an bis zum Ende der Saison 1885 untersucht.

1. Körner oder vielmehr trockene Früchte. 8 g lieferten 0,004 g Oxalsäure, also 0,05 p. c.

2. 8. Juni. Beginn der Vegetation (freie Säure nicht bestimmt). Ein trockenes Exemplar wiegt trocken 0,0472 g.

Wasser für 100 Tle. 837.

Oxalsäure (lösliche Salze)	0,0024 g	5,1 p. c.
„ (unlösliche Salze) . . .	0,0041 g	8,8 p. c.
	0,0065 g	13,9 p. c.

Die Oxalsäure ($C_4H_2O_8$) macht in dieser Periode den siebenten Teil vom Gewicht der ganzen Pflanze aus.

Die Menge der Mineralsubstanzen ist beträchtlich, die Gesamtasche beträgt 20,7 p. c. und besteht aus 7,0 Kaliumcarbonat und im Wasser löslichen Salzen, 9,5 Calciumcarbonat und in Salzsäure löslichen Salzen, 4,2 Kieselsäure und in Salzsäure unlöslichen Substanzen.

Die Menge der darin enthaltenen Basen reicht nicht aus, um die Gesamtmenge der Oxalsäure zu sättigen; dieselbe befindet sich demnach teilweise in freiem Zustand.

3. 26. Juni 1885. Aktive Vegetation.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Freie Säure in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
					lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.			g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,073	16,1	439	0,75	Spuren	0,0031	0,0031	Spuren	4,25	4,25
Stiele und Blattnerven	0,131	29,5	949	5,78	0,0030	0,0106	0,0136	2,30	8,03	10,33
Blattflächen	0,242	54,4	1009	5,41	0,0162	0,0130	0,0292	6,70	5,37	12,07
Zusammen	0,446	100,0	898	3,68	0,0192	0,0267	0,0459	4,31	5,97	10,28

Die absolute Menge der Oxalsäure nimmt im Verhältnis von 1:7 zu, ihre relative Menge aber vermindert sich infolge der Entwicklung von Holzfaser und von Eiweißkörpern. Indessen bildet sie immer noch den zehnten Teil des Gesamtgewichts. Sie wiegt besonders in den Blättern und hier hauptsächlich in den Blattflächen vor; die Wurzel ist arm daran, die Oxalate sind in letzterer fast ganz unlöslich, was sich wohl durch die unmittelbare Gegenwart des kalkhaltigen Bodens erklärt. Die Menge der unlöslichen Oxalate überwiegt auch in den Stielen, und selbst in den Blättern betragen die unlöslichen Oxalate nahezu die Hälfte. Die Bildung dieser Salze erklärt sich in der

Wurzel und im Stengel, wo die Kalksalze aus dem Boden eintreten und bei ihrem Zusammentreffen mit der Oxalsäure unlöslich werden. Sie wird aber dadurch nicht vollständig angehalten, denn sonst würden in der Wurzel und in dem Stengel gar keine löslichen Oxalate vorhanden sein. Letzteres ist aber, wie man sieht, der Fall, was sich wohl durch die Gegenwart von Doppeloxalaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums erklärt, die durch Wasser dissociierbar sind, andererseits bildet sich die Oxalsäure in allen Organen, hauptsächlich aber in den Blättern; sie wandert in Form von löslichen Salzen in die Gefäfse; endlich bilden sich zuerst ätherische Oxalsäureverbindungen als Derivate der Zucker, Kohlehydrate und anderer mehratomiger Alkohole, welche allmählich in Berührung mit den Kalksalzen zersetzt werden. Dies läfst sich beobachten, wenn man den Oxalsäureäther mit einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium in Berührung bringt.

Die Acidität ist in den Blättern von Rumex acetosa niedriger als die der Oxalsäure, übersteigt letztere aber in den Blattstielen und in den Wurzeln, was auf die Gegenwart anderer Säuren deutet, welche hauptsächlich in den Stielen überwiegen. Die freie Säure der Wurzeln ist übrigens verschieden von der Oxalsäure, da letztere sich hier vollständig in unlöslichem Zustand befindet.

Die Zusammensetzung der Asche zeigt, dafs der Kalkgehalt in den Wurzeln gröfser ist, als der Oxalsäure entspricht; in den Stielen und Blättern aber ist er geringer.

4. 27. September 1885. Einige Pflanzen sind gereift. Mittel aus 14 Pflanzen. Die Titrierung der freien Säure bietet grofse Schwierigkeiten wegen der Färbung des Saftes.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	4,145	60,0	196	0,0022	0,0683	0,0705	0,05	1,65	1,70
Stengel	1,768	25,5	950	0,0745	0,0288	0,1033	4,21	1,63	5,84
Blätter	1,001	14,5	877	0,0380	0,0067	0,0447	3,79	0,67	4,46
Zusammen	6,914	100,0	488	0,1147	0,1038	0,2185	1,65	1,51	3,16

Die absolute Menge der Oxalsäure hat zugenommen, aber in geringerem Verhältnis, als das Gewicht der Pflanze, so dafs die relative Menge der Oxalsäure jetzt nur noch ein Drittel der im Juni und ein Viertel von der zu Anfang beträgt. Diese Verminderung findet namentlich in den Wurzeln und in den Blättern statt; die Stiele dagegen zeigen nur eine Verminderung um die Hälfte. Die Wurzel enthält nur unlösliche Oxalate, aber in den Blättern und Stielen sind die löslichen Oxalate überwiegend geworden.

Die relative Verminderung der Oxalate in dieser Periode entspricht der der Asche, denn letztere ist ebenso wie die löslichen und unlöslichen Carbonate ungefähr um die Hälfte geringer geworden. Dies hängt mit der Zunahme der Holzfaser, der Eiweifskörper und anderer Pflanzenbestandteile zusammen. Der Kalk überwiegt im Vergleich mit der Oxalsäure in der Wurzel. In den Stielen reicht er nicht aus, um alle Oxalsäure zu sättigen. Die Blätter zeigen die Eigentümlichkeit, zu gleicher Zeit sehr reich an löslichen Oxalaten und Kalk zu sein.

Es handelt sich nun darum, zu wissen, welche Bestandteile in der Pflanze im Verhältnis zu der Oxalsäure hauptsächlich zugenommen haben.

5. Eine gewisse Menge Blätter von Rumex acetosa vom 20. Oktober 1885 wurde analysiert; sie enthielten 11,68 p. c. Trockensubstanz und im ganzen 4,67 p. c. Stickstoff, woraus sich 28,0 p. c. Eiweifskörper berechnen. Dann wurden die Blätter mit 60prozentigem Alkohol extrahiert und die Lösung eingedampft. Man erhielt auf 100 Tle. Trockensubstanz 61,3 Tle. unlöslichen Rückstand. Der Stickstoff in 100 Tln. dieses Rückstandes betrug 4,34 p. c., also 26,0 p. c. koagulierte Eiweifskörper, was für 61,3 Rückstand 16,0 beträgt.

Die gelösten, stickstoffhaltigen Substanzen (Peptone und ähnliche) betrugen 12,0. Hieraus ergiebt sich, dafs die Blätter von Rumex acetosa aufserordentlich reich an stickstoffhaltigen Substanzen sind, woraus sich ihre Verwendung als Futtermittel erklärt.

Die überwiegende Bildung stickstoffhaltiger Substanzen steht zu der der Oxalsäure in einer beachtenswerten Beziehung, denn es wurde gezeigt, dafs die Bildung der Oxalsäure mehr in den Blättern, als im Stengel und in den Wurzeln stattfindet. Es scheint

hieraus hervorzugehen, dafs diese Bildung nicht auf eine Oxydationserscheinung zurückzuführen ist, ähnlich wie die bei der Bildung der Nitrate im Stengel. In der That sind die Blätter hauptsächlich Organe der Reduktion. Was besonders die Nitrate betrifft, so enthalten die Blätter von Rumex acetosa, welche am 23. Oktober analysiert wurden, nichts von diesen. Im Mai, also im Anfang der Vegetation, enthalten sie nur Spuren, ein Resultat, welches mit früheren Analysen übereinstimmt. Übrigens ist es ein allgemeines Faktum, dafs die Nitrate in den Blättern der Gewächse zerstört werden (Ann. Chim. Phys. 1886. 41, 42, 66 etc.). Die Oxalsäure scheint demnach durch eine unvollkommene Reduktion der Kohlensäure in der Pflanze zu entstehen. Wenn dem aber so ist, so mufs dafür ein an Sauerstoff reicheres komplementäres Produkt existieren, denn das Volumverhältnis zwischen dem ausgeatmeten Sauerstoff und der absorbierten Kohlensäure weicht nach allen Analysen nicht sehr von der Einheit ab. Dies stimmt mit der angenommenen Gleichung überein, nach welcher der Sauerstoff zur Hälfte aus der Kohlensäure und zur Hälfte aus dem Wasser stammt:

$$C_2O_4 + H_2O_2 = C_2H_2O_2 + O_4.$$

Die Existenz dieser fundamentalen Gruppe, CHO, welche den Ausgangspunkt der natürlichen, sowie der künstlichen Synthese der organischen Verbindungen bildet, ist schon vor langer Zeit von Berthelot nachgewiesen worden (Leçons sur les méthodes générales de synthèse. 1864. 181. — Chimie organique fondée sur la synthèse. 1860. 1. 13.). Wie dem auch sei, so ist es zur Aufrechterhaltung der volumetrischen Beziehung zwischen der absorbierten Kohlensäure und dem ausgeatmeten Sauerstoff notwendig, dafs bei der Bildung der Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, auf Kosten der Gruppe $(C_2H_2O_2)_n$ ein komplementäres Prinzip entsteht, welches wasserstoffreicher als die Kohlehydrate:

$$2(C_2H_2O_2) + 2H_2O_2 = C_4H_2O_8 + H_6.$$

Nun aber genügen die in Rumex acetosa aufgefundenen Eiweifskörper dieser Bedingung, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Die analysierten Blätter enthielten 4,5 p. c. Oxalsäure, $(C_4H_2O_8)$, und 28,0 p. c. Eiweifskörper. Einerseits entspricht den 4,5 p. c. Oxalsäure ein Sauerstoffüberschufs von 2,2 über die Wassermenge, welcher komplementär einem Defizit von 0,28 Wasserstoff ist. Aber die 28 p. c. Eiweifs enthalten andererseits ungefähr 1 p. c. Wasserstoff mehr als dieselbe Wassermenge. Diese Menge Eiweifskörper genügt also den Bedingungen für die Bildung der Oxalsäure.

Man kann hiernach die reduzierenden Wirkungen und die komplementären Vorgänge begreifen, welche in den Blättern zur Bildung von Pflanzensäuren und von Eiweifskörpern, sowie zur gleichen Zeit auch zur Bildung von löslichen und unlöslichen Kohlehydraten Anlafs geben. (C. r. **102.** 995—1001. [3.*] Mai.)

II. *Amarantus caudatus.* Diese Pflanze enthält *beträchtliche Mengen von Oxalsäure,* was von um so höherem Interesse ist, als die Vff. gerade für diese Pflanze auch die Bildung der Nitrate studiert haben. Der extrahierte Saft der Pflanze ist fast neutral, ein Umstand, der Beachtung verdient, denn die Acidität des Saftes durch eine starke Säure scheint wenig verträglich mit der Existenz einer beträchtlichen Menge von Nitraten zu sein. Die Salpetersäure würde ganz oder teilweise durch die Oxalsäure in freiem Zustand abgeschieden werden, nach Mafsgabe der Teilung der Basen, veranlafst durch die Bildung saurer Oxalate, welche dem thermischen Maximum entspricht; nun aber wird eine freie Säure, selbst in sehr verdünnter Lösung allmählich durch die zuckerähnlichen Substanzen und analoge Verbindungen schon aufserhalb des Organismus reduziert und um so mehr unter der Mitwirkung der physiologischen Vorgänge. Das gleichzeitige Vorkommen beträchtlicher Mengen Salpetersäure und Oxalsäure in denselben Organen kann also nur unter der Bedingung möglich sein, dafs beide Säuren gesättigt sind. Für Amarantus caudatus haben die Vff. dies in der That gezeigt. Hierbei ist zu bemerken, dafs die Oxalate sich in dieser Pflanze zum gröfsten Teil in unlöslichem Zustand befinden, woraus folgt, dafs das Kali hauptsächlich mit Salpetersäure und der Kalk mit Oxalsäure verbunden ist.

1. 18. Juni 1885. Beginn der Blüte.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absol. Menge ($C_4H_2O_8$)			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,188	10,5	337	0,0012	0,0059	0,0071	0,61	3,15	3,76
Stengel	0,599	33,6	717	0,0	0,0418	0,0418	0,0	6,97	6,97
Blätter	0,808	45,3	487	0,0043	0,0473	0,0516	0,53	5,86	6,39
Blüten	0,188	10,6	448	0,0008	0,0008	0,0041	0,42	1,75	2,17
Ganze Pflanze	1,783	100,0	545	0,0063	0,0983	0,1046	0,35	5,51	5,86

Die relative Menge der Oxalate in Amarantus caudatus steigt in dieser Periode auf die Hälfte derjenigen in Rumex acetosa, ebenso die Menge der unlöslichen Oxalate. Die Verteilung der Oxalate und Nitrate in Amarantus caudatus ist sehr verschieden; während beide im Stengel reichlich vorkommen, sind die Oxalate mehr in den Blättern und in den Blüten verteilt, Organe, in denen die Nitrate fast ganz verschwinden. Dies deutet auf eine durchaus verschiedene Bildungsweise und physiologische Funktion hin.

2. 24. Juli 1885. Die Blüten sind sehr stark entwickelt; Acidität nicht wahrnehmbar.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	4,42	7,6	382	0,034	0,198	0,232	0,76	4,50	5,26
Stengel	24,93	42,8	758	0,039	1,384	1,423	0,15	5,55	5,70
Blätter	15,16	26,1	529	0,091	1,193	1,284	0,60	8,86	8,46
Blüten	13,68	23,5	411	0,017	0,271	0,288	0,12	1,98	2,10
Ganze Pflanze	58,19	100,0	586	0,181	3,046	3,227	0,31	5,23	5,54

Die Säure hat fast proportional mit dem Gewicht der Pflanze zugenommen und ist dreifsigmal so grofs geworden. Allein sie befindet sich fortwährend im unlöslichen Zustand, mit Ausnahme von etwa 6 p. c.; diese geringe Menge löslicher Säure findet sich übrigens in allen Teilen der Pflanze, am wenigsten aber im Stengel, woraus sich ergiebt, dafs hier nicht der Sitz der Bildung der Oxalate ist. Dieselben müssen sich vielmehr in einem flüssigen Mittel bilden, d. h. im gelösten Zustand befinden. Ihre relative Menge ist am gröfsten in den Blättern. Die Wurzel enthält im Gegenteil in dieser Periode die gröfste Menge der Carbonate (0,65 CO_2) und davon zwei Drittel im unlöslichen Zustand.

3. 17. Sept. 1885. Blüten stark entwickelt.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure, in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	18,75	4,87	220	0,140	0,739	0,879	0,75	3,94	4,69
Stengel	135,43	35,18	320	0,484	7,500	7,984	0,35	5,54	5,89
Blätter	48,83	12,68	362	0,096	5,521	5,617	0,19	11,31	11,50
Blüten	181,96	47,27	164	0,364	3,066	3,430	0,19	1,69	1,88
Ganze Pflanze	384,97	100,00	247	1,084	16,826	17,910	0,28	4,38	4,66

Diese letzte Periode ist bemerkenswert. Das absolute Gewicht der Pflanze hat sich versechsfacht, während das der Oxalsäure stationär geblieben, oder selbst etwas geringer geworden ist; es scheint also, dafs ihre Bildung hauptsächlich in der ersten Lebensperiode

von Amarantus caudatus erfolgt und im Laufe der Blütezeit aufhört. Die Oxalsäure findet sich fast ganz im unlöslichen Zustand.

III. *Chenopodium quinoa.* Saft neutral, enthält sehr wenig Nitrat; Oxalate hauptsächlich lösliche.

1. 18. Mai 1885. Acidität kaum wahrnehmbar.
Eine trockene Pflanze wiegt 0,4752 g. Wasser auf 100 Tle. = 814.

Oxalsäure ($C_4H_2O_8$) der löslichen Salze . .	0,00576 g	= 1,21 p. c.
„ der unlöslichen Salze	0,01281 g	= 2,69 p. c.
	0,01857 g	= 3,90 p. c.

Asche 25,6, darin 17,0 KCO_3 etc., 8,5 $CaCO_3$ etc., 0,1 SiO_2 etc.

Die Oxalsäure sättigt also nur einen kleinen Teil der Basen. Der Kalk ist in doppelt so großer Menge vorhanden, als nötig wäre, um alle Oxalsäure in Kalksalze umzuwandeln; daraus folgt, daß die löslichen Oxalate auf ihrem Wege durch die Pflanze nur einer kleinen Menge Kalk begegnet sind.

2. 12. Juni 1885. Lebhafte Vegetation. Vor der Blüte.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,501	11,1	208	0,00495	0,00899	0,01394	0,98	1,80	2,78
Stengel	2,002	44,4	681	0,01766	0,05522	0,07288	0,88	2,76	3,64
Blätter	1,919	42,5	496	0,07918	0,01193	0,09111	4,12	0,62	4,74
Blüten	0,091	2,0	538	—	—	0,00393	Spuren	—	4,29
Ganze Pflanze	4,513	100,0	547	0,10179	—	0,18186	2,25	—	4,02

Die Gesamtmenge der Oxalsäure wächst proportional mit dem Gewicht der Pflanze selbst. Sie existiert zur Hälfte als lösliches Salz, aber ihre Verteilung ist in den verschiedenen Organen sehr ungleich. Ihr gröfstes absolutes Gewicht findet sich in den Blättern, dann folgen Stengel, Wurzeln und zuletzt die Blüten. Aber die relativen Mengen differieren nicht bedeutend im Stengel, in den Blättern und Blüten. Hauptsächlich in den Blättern finden sich lösliche Oxalate. Es bilden sich hier $^7/_8$ der ganzen Säuremenge, während im Stengel die unlöslichen Oxalate überwiegen und $^3/_4$ der ganzen Menge bilden. Der Stengel enthält auch Carbonate, besonders unlösliche.

Die Resultate erklären sich in folgender Weise.

Die Oxalsäure bildet sich hauptsächlich in den Blättern, während die Basen, welche wie der Kalk, unlösliche Oxalate bilden, durch die Wurzel aus dem Boden als lösliche Salze aufgesogen werden und successive in die verschiedenen Pflanzenteile gelangen. Nach der Analyse der Asche sind die Kalksalze im Stengel (6,2) und in den Blättern (10,1) in gröfserer Menge vorhanden, als nötig wäre, um die Oxalsäure unlöslich zu machen. In den Blüten dagegen findet sich ein Mangel daran (3,7).

3. 17. Juli 1885. Blüten.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	7,217	9,0	246	0,072	0,033	0,105	1,00	0,45	1,45
Stengel	46,818	58,3	476	0,249	1,479	1,728	0,53	3,16	3,69
Blätter	19,915	21,0	471	0,921	1,247	2,168	5,44	7,37	12,81
Blüten	9,350	11,7	488	0,451	0,202	0,653	4,56	2,42	6,98
Ganze Pflanze	80,300	100,0	455	1,693	2,961	4,654	2,10	3,69	5,79

Die Oxalsäure nimmt zu, und zwar nicht nur in absoluter Menge, indem diese fünfmal so grofs geworden ist, als sie im Anfang war, sondern auch in relativer Menge. Was

ihre Verteilung betrifft, so findet sie sich am reichlichsten in den Blättern, nicht nur in absoluter, sondern auch in relativer Menge. Der Stengel enthält nahezu das gleiche absolute Gewicht, aber eine weit kleinere relative Menge. Dies steht im Gegensatz zu den Carbonaten, welche hauptsächlich im Stengel vorkommen; (0,3). Die löslichen Oxalate nehmen an Menge zu vom Stengel zu den Blättern und von diesen zu den Blüten, doch fehlen in keinem dieser Organe die Kalksalze; dieselben herrschen besonders im Stengel vor.

4. 14. September 1885. Blätter gelb, Stengel getrocknet, Fruchtbildung fortgeschritten.

	Trockengewicht	Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
			lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	7,98	15,3	0,0274	0,0318	0,0592	0,34	0,40	0,74
Stengel und Blattstiele	26,55	51,0	0,0608	0,6786	0,7394	0,22	2,56	2,78
Blätter, Blattflächen und Nerven	2,43	4,7	0,0941	0,2383	0,3324	3,87	9,80	13,67
Blüten	15,08	29,0	0,2588	0,5306	0,7894	1,71	3,52	5,23
Ganze Pflanze	52,04	100,0	0,4411	1,4793	1,9204	0,84	2,84	3,68

Während dieser letzten Periode hat das absolute Gewicht der Oxalsäure abgenommen, ebenso ihre relative Menge, welche selbst geringer ist, als im Anfang der Vegetation. Was ihre Verteilung betrifft, so fand sich das Maximum in den Blüten, dann kommt der Stengel, allein in bezug auf die relative Menge stehen die Blätter obenan. Die unlöslichen Oxalate haben relativ sehr zugenommen, aber eigentümlicherweise finden sich gerade in der Wurzel die löslichen Oxalate in reichlichster Menge; hieraus darf man schließen, daß gegen das Ende der Vegetation die Wurzel nichts mehr aus dem Boden aufnimmt.

IV. *Mesembrianthemum cristallinum.* Fette Pflanze. Sie unterscheidet sich dadurch, daß ihr Saft zuerst neutral ist und dann sauer wird, ferner durch den enormen Wassergehalt ihrer Gewebe und endlich dadurch, daß sie die Oxalate sowohl in löslicher, als auch in unlöslicher Form enthält.

1. Samen; sehr klein; enthält noch keine Oxalate.

2. 18. Mai. Acidität gleich Null. Trockengewicht 0,0189 g; Wasser 2,385 p. c.; lösliche Oxalsäure 5,6; unlösliche 4,45; zusammen 10,05.

Asche 28,2 KCO_3, etc.; 4,6 $CaCO_3$, etc.; 0,5 SiO_2, etc.; zusammen 33,3.

3. 9, Juni. Acidität unmerklich.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,044	32	294	nicht best.	Spuren	—	—	—	—
Stengel u. Blätter	0,607	68	2524	0,048	0,010	0,058	7,9	1,6	9,5
Ganze Pflanze	0,651	100	2373	0,048	0,010	0,058	7,9	1,6	9,5

Die löslichen Oxalate überwiegen hier.

Asche.	KCO_3, etc.	$CaCO_3$, etc.	SiO_2, etc.	Zusammen.
Wurzeln	5,9	6,1	2,9	14,9
Stengel und Blätter	33,9	4,9	0,6	39,5
Ganze Pflanze .	32,0	5,0	0,8	37,8

Der Überschuß der Alkalisalze entspricht dem der löslichen Oxalate, obgleich die Pflanze nahezu dreimal soviel Kalk enthält, als in den unlöslichen Oxalaten enthalten ist.

4. 8. Juli. Der Saft ist sauer geworden; diese Acidität ist in den Wurzeln gleich

Null, im Stengel deutlicher (0,37 p. c.) und am bedeutendsten in den Blättern (2,03). Dies steht im Zusammenhang mit der Bildung der Oxalsäure und dem Einfluſs der Chlorophyllwirkung.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,446	3,39	208	0,0064	0,0072	0,013	1,4	1,6	3,0
Stengel	4,053	30,85	1834	0,0575	0,0672	0,1247	1,4	1,7	3,1
Blätter	8,637	65,76	2685	0,5111	0,2871	0,7982	5,9	3,3	9,2
Ganze Pflanze	13,136	100,00	2338	0,5750	0,2915	0,8665	4,4	2,0	6,4

Man sieht hieraus, daſs zu gleicher Zeit lösliche und unlösliche Oxalate vorhanden sind, und daſs die Blätter als die Stelle ihrer Bildung angesehen werden müssen. Die löslichen Oxalate herrschen hier vor, ebenso wie die freie Säure.

5. 23. September 1885. Einige Blüten.

	Trockengewicht		Wasser in 100 Tln.	Oxalsäure, absolute Menge			Oxalsäure in 100 Tln.		
				lösl.	unlösl.	zus.	lösl.	unlösl.	zus.
	g	p. c.		g	g	g	g	g	g
Wurzeln	0,897	3,22	109	0,006	0,004	0,010	0,77	0,48	1,25
Stengel	15,984	64,19	1410	0,470	0,00	0,470	2,95	0,0	2,95
Blätter	8,102	32,59	2504	0,653	0,00	0,653	8,05	0,0	8,05
Ganze Pflanze	24,854	100,00	1725	1,129	0,004	1,133	4,53	0,02	4,55

Der Säuretiter ist in der Wurzel gleich Null, entsprechend dem Stengel, 0,9 p. c., und in den Blättern, 3,7 p. c.

Dies ist dasselbe Verhältnis wie zuvor und dient zur Bestätigung des dort Gesagten. Zugleich zeigt sich durch das fast ausschlieſsliche Vorkommen der löslichen Oxalate in dieser Wachstumsperiode ein bestimmter Gegensatz mit den bei den Amarantaceen gemachten Beobachtungen. (C. r. **102.** 1043—49. [10.*] Mai.)

J. Seegen, *Zucker im Blut mit Rücksicht auf Ernährung.* Eine weitere Ausführung der früheren Untersuchungen des Vf.'s über den Zuckergehalt des dem lebenden Tier entnommenen Blutes (**84.** 646) mit folgenden Resultaten.

1. Das arterielle Blut hungernder Hunde hat denselben Zuckergehalt, wie das mit Stärkemehl (in Form von Kuchen gebacken) gefütterter, nämlich 0,157 resp. 0,150 p. c.; auch bei Fütterung mit Rohrzucker oder Rohrzucker + Dextrin ist er nur dann höher, wenn das Blut zu einer Zeit gesammelt wird, in der die Resorption aus dem Darmkanal am energischsten ist, in Übereinstimmung mit den Angaben Bleile's.

2. Das Pferdeblut enthält bei Hunger, wie Stärkefütterung gleichviel Zucker 0,147, resp. 0,144 p. c., dagegen steigt der Zuckergehalt bei Zuckerfütterung und noch mehr bei Dextrinfütterung, entsprechend der bei weitem schnelleren Resorption dieser letzteren gegenüber dem Stärkemehl, das namentlich in der angewendeten Kuchenform sehr langsam verdaut wird.

3. Das Lebervenenblut enthält stets sowohl bei Hunger, wie bei jeder Art der Kohlehydratfütterung mehr Zucker, wie das Pfortaderblut, somit bildet sich in der Leber Zucker, welcher durch das Lebervenenblut ausgeführt wird.

4. Der in der Leber gebildete Zucker stammt in den Hungerversuchen natürlich von Bestandteilen des Körpers selbst ab, die Quelle desselben kann das Glykogen nicht sein, da seine Menge hierzu bei weitem nicht ausreicht. Aber auch in den Versuchen mit Kohlehydraten können diese nicht an der Zuckerbildung in der Leber beteiligt sein, da aus der Leber auch unter diesen Verhältnissen mehr Zucker austritt, wie eintritt. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daſs bei rascher Zuckerresorption auch ein Teil des resorbierten und durch die Pfortader zugeführten Zuckers unverändert in die Lebervene und von da ins Herz gelangt und zur Erhöhung des Zuckergehaltes des arteriellen Blutes

beiträgt. Die Zuckerbildung in der Leber und die Ausfuhr des in der Leber gebildeten Zuckers wird durch lange Inanition nicht unterbrochen und durch reiche Zufuhr von Kohlehydraten nicht gesteigert, sie ist also eine von der Nahrungszufuhr unabhängige Stoffwechselfunktion.

Die nachstehende Tabelle enthält die Mittelwerte aus sämtlichen Versuchen.

Versuchsform	Zahl d. Versuche	Zuckergehalt des Blutes in Prozenten			Gesamtkohlehydrate in der Leber p. c.
		Carotis	Pfortader	Lebervene	
Hunger	8	0,157	0,147	0,260	2,5
Stärkemehlfütterung .	9	0,150	0,144	0,261	6,7
Zuckerfütterung . .	6	0,165	0,186	0,265	9,9
Dextrin + Zucker .	4	0,176	0,256	0,320	10,4

Betreffs zahlreicher Einzelheiten mufs auf das Orig. verwiesen werden. (PFLÜGER's Archiv **37.** 348; Med. C.-Bl. **24.** 227—28.)

Karl Raske, *Zur chemischen Kenntnis des Embryo.* I. *Über die chemische Zusammensetzung der Gewebsflüssigkeit (Lymphe) des Embryos.* Vf. untersuchte die Lymphe (d. h. die aus den Muskeln aussickernde Flüssigkeit) von einigen Rinderembryonen. Das spezifische Gewicht derselben betrug bei Lymphe I 1,021 bei 27,4° und bei Lymphe II 1,024 bei 23°.

In folgender Tabelle sind die bei den beiden Untersuchungen erhaltenen Resultate zusammengestellt und zum Vergleich zwei Analysen der Lymphe erwachsener Individuen angeführt:

	Embryo		Gubler & Quevenne (Gaz. med. de Paris 1854	Hensen (Arch. pathol. Anat. **37.** 55)
	I.	II.		
Wasser . . .	94,39	94,489	93,48	98,77
Feste Stoffe . .	5,60	5,511	6,52	1,23
Fibrin	—	—	0,06	} 0,170
Albumin . . .	2,972	1,961	} 4,28	
In Was. lösl. Extraktivstoffe	1,235	2,654		0,091
In Alkohol „	}	0,062	0,44	0,128
Cholestearin . .		0,014	} 0,92	} 0,003
Fette		} 0,060		
Lecithin . . .				
Lösliche Salze . .	0,613	0,720	} 0,82	0,808
Unlösliche Salze .	0,107	0,040		0,030

II. *Über die chemische Zusammensetzung des embryonalen Gehirns.* Eine qualitative Untersuchung ergab, dafs Cerebrin im embryonalen Gehirn nicht vorhanden war; die quantitative Analyse lieferte folgende Ergebnisse, auf 100 g Gehirn berechnet:

Wasser	90,806
Summe der festen Bestandteile . . .	9,194
Eiweifssubstanzen	4,153
In Alkohol lösliche Extraktivstoffe . .	0,148
In Wasser lösliche Extraktivstoffe . .	1,732
Cholestearin und Fette	1,684
Lecithin	0,610
Lösliche Salze	0,757
Unlösliche Salze	0,110

Eine spezielle Trockensubstanzbestimmung ergab 9,25 % feste Substanz und 90,75 % Wasser.

Die für das embryonale Gehirn gefundenen Zahlen stimmen im allgemeinen mit den für die graue Substanz eines erwachsenen Rindes von PETROWSKY erhaltenen Zahlen (Arch. f. Physiol. **7.** 367) speziell für das Eiweifs und Cholestearin überein. (Inaug.-

Dissertat. 10. Februar 1886. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Instituts. Ztschr. physiol. Chem. **10**. 336—45.)

S. Pollitzer, *Über den Nährwert einiger Verdauungsprodukte des Eiweifs.* — Die bisherigen Versuche über den Nährwert der Peptone sind an Gemischen derselben angestellt zu einer Zeit, als man noch keine Wege zur Trennung der einzelnen Produkte kannte. — Vf. stellte Versuche mit Pepton an, nach KÜHNE's Angaben von allen Zwischenprodukten der Verdauung durch Fällung mit Ammoniumsulfat befreit, sowie mit Protalbumose und Heteroalbumose, welch letztere einen Zusatz von Dysalbumose erhielt, da ihre Quantität nicht ausreichte. Zu den Versuchen diente ein Hund von $3^1/_2$ Kilo Gewicht. Das Tier konnte seiner Kleinheit wegen nicht katheterisiert werden; um trotzdem eine Abgrenzung des Harns der einzelnen Versuchstage zu erreichen, wurden dem Tier 2 Stunden vor Schlufs eines jeden Versuchstages 100 ccm Wasser durch die Schlundsonde eingegossen, welches mehrfache Entleerung eines sehr wässerigen Harns bewirkte. Der Harn wurde im Käfig aufgefangen, derselbe sorgfältig nachgespült. An allen Tagen erhielt der Hund 70 g stickstofffreie Reisstärke, 20 g Schmalz und eine im Stickstoffgehalt ziemlich gleiche Quantität Fleisch, Pepton etc. Im Harn und Kot, sowie in der Nahrung wurde der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Die summarischen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Versuchsperiode	Fütterung mit	Zahl der Versuchstage	N-Einfuhr in Grammen p. d.	N-Ausfuhr durch Harn und Kot p. d.	N-Ansatz am Körper p. d.
I.	Fleisch . . .	6	2,409	1,908	+0,501
II.	Pepton . . .	2	2,413	1,659	+0,584
III.	Fleisch . . .	3	2,409	1,727	+0,512
IV.	Protalbumose . .	2	2,468	1,733	+0,665
V.	Heteroalbumose . .	1	2,491	1,498	+0,823
VI.	Fleisch . . .	4	2,130	1,501	+0,459
VII.	Gelatine . . .	3	2,254	2,768	+0,514
VIII.	Fleisch . . .	4	2,130	1,665	+0,465

Vf. gelangt nach diesen Versuchen zu dem Schlufs, dafs sowohl das Pepton, als auch die Protalbumose mindestens denselben Nähreffekt haben, wie die Eiweifskörper des Fleisches. (PFLÜG. Arch. **37**. 301. Med. C.-Bl. **24**. 277.)

N. Zuntz, *Über den Nährwert der sogenannten Fleischpeptone.* Der Vf. versuchte zunächst, ob die im Handel vorkommenden sogenannten Fleischpeptone, welche nicht durch Magenverdauung, sondern durch Einwirkung erhitzten Wassers hergestellt sind, dasselbe leisten, wie wirkliches Pepton, d. h. ob sie das Eiweifs der Nahrung völlig ersetzen können. Der Versuch wurde an einem Hunde von 3070 g Körpergewicht ausgeführt.

Das Resultat der Versuchsreihe ist kurzgefafst, dafs weder das KEMMERICH'sche, noch das KOCHS'sche Präparat die vollen Wirkungen wahren Peptons, resp. Fleisches hat. Während bei der Fütterung mit Fleisch ein N-Ansatz von 0,200—0,235—0,283 per Tag stattfand, verlor der Körper bei KEMMERICH's Pepton 0,480, bei KOCHS' Pepton 0,487 g. Günstiger fielen die Resultate aus, als neben den Peptonen und dem Fett noch Kohlehydrate neben einer allerdings sehr kleinen Quantität wahren Eiweifs gefüttert wurde. Das Tier erhielt pro Tag 70 g Reis, 10 g Schmalz und 60,61 g KEMMERICH's Pepton, resp. 75,84 g KOCHS' Pepton; bei dieser Fütterung bestand bei KEMMERICH's Pepton während 10 Tagen annähernd N-Gleichgewicht. Die Fütterung mit KOCHS' Pepton mufste nach 5 Tagen unterbrochen werden, da Symptome von Hirnreizung auftraten (abhängig von früheren an dem Tier angestellten Versuchen), welche bald zum Tode führten. Die Wirkung auf den Stoffwechsel war ziemlich dieselbe. Vf. erkennt danach den Präparaten einen hohen Nährwert zu, aber keinen so hohen, wie den durch Magenverdauung hergestellten Verdauungsprodukten. (PFLÜG. Arch. **37**. 313; Med. C.-Bl. **24**. 277—78.)

H. Stern, *Über die normale Bildungsstätte des Gallenfarbstoffes.* Der Vf. zeigt zunächst, dafs die Versuche von KUNDE und von MOLESCHOTT, welche an Fröschen nach Exstirpation der Leber keinen Icterus auftreten sahen, darum keine Schlüsse zulassen, weil es bei diesen Tieren, wie Versuche von MINKOWSKI ergaben, auch nach Unterbindung des Ductus choledochus niemals zu einer Anhäufung von Gallenfarbstoff im Blute und in den Geweben kommt.

Vf. stellte seine Versuche an Tauben an. Es war zunächst nachzuweisen, dafs die Unterbindung der Ductus choledochi (die Taube besitzt deren zwei neben einander in das Duodenum einmündende, dagegen keine Gallenblase), Icterus zur Folge hat. Da sich der Harn bei den Vögeln nicht getrennt von den Darmentleerungen auffangen läfst, so mufste auch noch das Rectum oberhalb der Einmündung der Ureteren unterbunden werden. Der Eingriff wurde im allgemeinen gut vertragen. Die Tiere blieben mehrere bis 7 Tage am Leben. Schon $1^1/_2$ Stunden nach der Operation zeigte sich der Harn intensiv grün und gab starke Gallenfarbstoffreaktion, während er in der Norm nach Abbindung des Rectum keine Reaktion gab. — Bei der Sektion zeigte sich weitverbreiteter Icterus der Gewebe, auch im Blutserum war Gallenfarbstoff nachweisbar. Die Leber bot herdförmige Erweichungen dar mit Leukocyten an der Peripherie der Herde.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde nunmehr die Leber vollständig aus der Zirkulation ausgeschlossen; selbst nach 24 Stunden konnte nirgends im Körper, weder im Blute, noch in den Geweben Gallenfarbstoff nachgewiesen werden, ebensowenig im spärlich sezernierten Harn. Die Leber war stets sehr erweicht, ohne grüne Herde von Gallenstauung; die mikroskopische Untersuchung ergab stets denselben Befund: beginnende Verfettung der Leberzellen. Nur in einigen Fällen trat trotz der Ausschaltung der Leber etwas Gallenfarbstoff im Harn auf, wenn auch unvergleichlich weniger, als nach Unterbindung der Gallengänge; in diesen Fällen zeigten sich aber auch die Partieen der Leber um die Vena cava und die Lebervenen herum nicht erweicht; wohl mit Recht führt Vf. diese Ausnahmsfälle auf eine stärkere Entwicklung der Vasa vasorum zurück, welche in diesen Fällen genügte, um gewisse Partieen der Leber zu ernähren. Nach diesen Versuchen mufs also die Leber als die einzige Bildungstätte des Gallenfarbstoffs in der Norm angesehen werden. (Inaug.-Diss. Königsberg 1885; Arch. f. experim. Path. **19**. 39. Med. C.-Bl. **24**. 309—10.)

W. Kühne, *Über die Albumosen und Peptone.* Seit der Auffindung der Albumosen (Hemialbumose, Propepton) hat man sich überzeugt, dafs alles mit Pepsin bereitete sog. Pepton gröfstenteils aus Albumosen besteht; nur das durch Pankreasverdauung erhaltene Pepton, Kühne's Antipepton, ist nahezu oder ganz frei von Albumosen. In Vf.'s Laboratorium hat neuerdings Wenz in neutralem schwefelsauren Ammoniak ein Mittel gefunden, die Albumosen von den Peptonen, die in Lösung bleiben, quantitativ genau abzuscheiden. Wenn Heynsius gemeint hat, dafs durch Ammoniumsulfat auch die Peptone gefällt werden, so kann diese Angabe nur auf Untersuchung eines Präparates, das fast gar kein Pepton enthielt, beruhen. Das Pepton wird, gleichviel ob in schwach alkalischer oder saurer oder neutraler Lösung von Ammoniumsulfat nicht ausgefällt. An der Hand dieses Reagens untersuchte Vf. die käuflichen sog. Peptone und fand das von Grübler zwar peptonhaltig, aber zum gröfsten Teil aus Albumosen bestehend; das von Witte (Rostock) enthält neben Albumosen nur Spuren von Pepton, während die Fleischpeptone von Kemmerich und Kochs keine Spur von Pepton, sondern nur Albumosen enthalten. Das Sanders-Ezn'sche Pepton erwies sich als zum gröfsten Teil aus durch Trypsinverdauung erhaltenem Antipepton bestehend. Den albumosenfreien Peptonen kommen alle die von letzteren angegebenen Reaktionen zu, aufser der Fällbarkeit durch Kochsalz, Kochsalz und Säuren, und durch Ammoniumsulfat; sie sind in Wasser von 80—100° C. so aufserordentlich löslich, dafs sie schon auf dem Wasserbade scheinbar schmelzen. Im trockenen Zustande einige Stunden auf 140—160° C. erhitzt, wird das Antipepton teilweise unlöslich, giebt aber noch mit Natronlauge und Kupfersulfat rote bis rotviolette Färbung; da die dabei entstehenden Produkte durch Ammoniumsulfat vollständig gefällt werden, so enthalten sie kein Pepton; da sie indes weder durch Pepsin und Salzsäure, noch durch Trypsin und Sodalösung verändert, noch in Peptone verwandelt werden, so können sie auch nicht als Albumosen angesehen werden. — Zur Prüfung, ob die narkotisierende, den Blutdruck herabsetzende und die Blutgerinnung vorübergehend aufhebende Wirkung der käuflichen Peptone oder der sog. Magenpeptone den Peptonen oder den Albumosen zukommt, wurden einerseits reine Peptone, andererseits die verschiedenen Albumosen in $^1/_2$prozentiger Sodalösung aufgelöst und je 0,3 g Substanz pro Körperkilo des Versuchstieres (Hunde, Katzen) in's Blut injiziert. Dem aus der Ader gelassenen Blute wurde so viel Pepton-, bezw. Albumoselösung zugefügt, dafs sich die Substanz darin zu 2 p. c. befand. In diesen von Pollitzer ausgeführten Versuchen erzeugten alle Albumosen und die Peptone ausgesprochene Narkose, und gleichzeitig sank der Blutdruck (Carotis, Cruralis) von 120 mm Hg auf 20—8 mm für längere Zeit. Nur Heteroalbumose, Deuteroalbumose und die Witte'schen Gemenge machten das Blut für längere oder kürzere Zeit gerinnungsunfähig. Das Amphopepton verzögerte nur in einem Falle die Gerinnung um 20 Minuten, während Protalbumose und Antipepton sich unwirksam erwiesen. Ähnliche Resultate wurden bei Zusatz der resp. Substanzen zu aus der Ader gelassenem Blut erhalten. Da die verwendeten Substanzen durch Fällung mit Salzen,

mit Alkohol oder durch Dialyse dargestellt und gereinigt worden sind, so wird man die physiologischen Wirkungen derselben beigemengten Ptomainen kaum zuschreiben dürfen. Auch das WITTE'sche Pepton erwies sich nach dem Auskochen mit Alkohol nicht weniger wirksam. (Med. C.-Bl. **24.** 242—243.)

J. Horbaczewski und **F. Kanera**, *Über den Einflufs von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen.* Das mit der Nahrung eingenommene Glycerin übt einen eigentümlichen Einflufs auf die Harnsäurebildung im Organismus des Menschen aus, durch den die Menge der gebildeten Harnsäure vergröfsert wird. Diese Glycerinwirkung kommt nur dann zu Stande, wenn freies Glycerin eingenommen wird. Ist das Glycerin in Verbindung mit Fettsäuren als Neutralfett eingenommen worden, so erscheint diese Glycerinwirkung nicht.

Der Rohrzucker (wahrscheinlich auch andere Kohlenhydrate) übt keinen direkten Einfluls auf die Entstehung der Harnsäure im Körper aus, bedingt aber eine merkliche Verminderung der gebildeten Harnsäuremenge, die von der „eiweifssparenden" Wirkung der Kohlenhydrate abhängt und derselben proportional ist. Diese Harnsäureverminderung ist nur zeitweilig und nur solange dauernd, so lange Rohrzucker eingenommen wird. Mit dem Aussetzen des Rohrzuckers tritt nicht sofort die normale Harnsäurebildung wieder ein, sondern es wird zunächst die ganze Harnsäuremenge, die infolge der Zuckerwirkung zur Ausscheidung nicht gelangte, vollständig ausgeschieden, und dann erst beginnt die normale Harsäureausscheidung wieder.

Die Neutralfette üben eine ähnliche Wirkung auf die Harnsäurebildung im Organismus des Menschen aus, wie die Kohlenhydrate, bringen aber einen wesentlich anderen Schlufseffekt hervor als diese. Es wird zwar auch durch das Fett nur die der „eiweifssparenden" Wirkung der Fette proportionale Harnsäuremenge weniger ausgeschieden, aber nach dem Aussetzen des Fettes erscheint sofort die normale Harnsäureausscheidung, während die infolge der Fettwirkung weniger ausgeschiedene Harnsäure gar nicht zur Ausscheidung gelangt.

Endlich vergröfsert das Glycerin beim Menschen den Eiweifsumsatz, ähnlich wie bei Hunden.

Die Vff. weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, dafs die Resultate ihrer Untersuchung über die Harnsäurebildung im Körper des Menschen einen wichtigen Fingerzeig bilden, wie das diätetische Verhalten derjenigen Kranken, die viel Harnsäure ausscheiden und infolgedessen den Folgekrankheiten unterliegen, rationell zu regeln ist. Die Nahrung dieser Kranken mufs demnach nur eine zur Erhaltung des Eiweifsbestandes des Körpers eben hinreichende Eiweifs-, resp. Fleischmenge enthalten und eine reichliche Menge von Fett und von Kohlenhydraten. Durch Zusatz dieser letzteren Körper kann die Harnsäurebildung auf ein sehr geringes Mafs reduziert werden, da das Fleischquantum in der Nahrung nur gering sein mufs, und infolge dessen auch nur wenig Fleisch im Körper zur Zersetzung gelangen, und daher nur wenig Material zur Harnsäurebildung disponibel werden wird. (Monh. f. Chem. **7.** 105—120.)

G. A. Ewald und **J. Boas**, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Verdauung.* II. In einer früheren Mitteilung (VIRCHOW's Arch. **101.** August 1885) haben die Vff. den ersten Abschnitt einer Versuchsreihe veröffentlicht, welche den Hergang der Verdauung im gesunden menschlichen Magen umfafst. An jener Stelle wurden die Methoden angegeben, welche bei den Untersuchungen befolgt wurden, und die Verhältnisse der Säurebildung und der Eiweifsverdauung besprochen, die Umgestaltung des Amylums aber und das Schicksal der Fette nur nebensächlich berührt. Die vorliegende Mitteilung hat das *Verhalten der Amylaceen und Fette* zum Inhalte.

Zunächst wurde die Beantwortung der Frage angestrebt, ob man im Mageninhalte nach Einbringung von Stärke Säuren vorfindet, nach welcher Zeit und welcher Natur die letzteren sind. Es ergab sich das auf den ersten Anschein überraschende Resultat, dafs auch bei reinem Amylum *freie* Salzsäure abgesondert wird, welche schon nach zehn Minuten durch die üblichen Reagenzien nachweisbar sein kann, schnell an Menge zunimmt und nach 30—40 Minuten eine beträchtliche Menge erreicht. Milchsäure konnte bei den zahlreichen Versuchen niemals mit Sicherheit nachgewiesen werden. In allen den Fällen, wo Salzsäuresekretion statthatte, wurde auch Pepsin abgesondert.

In zweiter Linie wurde die Frage erörtert, welchen Einflufs die freien Säuren auf die diastatische Wirkung des Speichels haben. Es ergab sich, dafs die Stärke, nachdem sie in den Magen gelangt ist, in reduzierende Substanz umgewandelt wird, und zwar in so grofsen Mengen, dafs der hemmende Einflufs der späteren Säureabsonderung, so weit es sich um die vollständige Behinderung der Fermentation, d. h. um die Bestimmung des Säuregrades, bei dem überhaupt keine Bildung reduzierender Substanz möglichst ist, handelt, gar nicht festzustellen ist. Diese Frage läfst sich also nur entscheiden, wenn

man der Stärke von vornherein eine bestimmte Säuremenge zusetzt. Wie die Versuche zeigten, ist der zur Unterdrückung der Zuckerbildung nötige Zusatz von Salzsäure, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure bei den verschiedenen Individuen ein verschiedener und bleibt auch bei ein und derselben Versuchsperson nicht gleich, sondern schwankt innerhalb erheblicher Grenzen. So war der niedrigste Prozentsatz Salzsäure, welcher die Bildung reduzierender Substanz verhindert, 0,066 %. Ähnlich, wenn auch etwas höher liegen die Werte für die Milchsäure, nämlich zwischen 0,1—0,2 %, bei Zusatz von Essigsäure und Buttersäure konnte man bis 0,2, bei einem Versuche sogar bis 0,4 % steigen, und es wurde doch noch eine Spur Reduktion erhalten.

Die Menge der aus dem Amylum im Magen gebildeten reduzierenden Substanz — „Zucker" — ist nie eine erhebliche und überschreitet nicht 0,5 %, bleibt sogar in den meisten Fällen erheblich dahinter zurück. Von der prozentischen Menge der verabfolgten Stärke, wenigstens soweit sich dies innerhalb der engen von den Verfassern innegehaltenen Grenzen ausspricht, scheint sie ganz unabhängig zu sein. Dagegen ist es für die Menge der gebildeten reduzierenden Substanz nicht gleichgültig, ob ein geringer, die Inversion inhibierender Säurezusatz von vornherein statthat, oder die entsprechende Acidität erst im Magen, wenn auch verhältnismäfsig schnell erreicht wird.

Das Auftreten freier Säure und das Vorhandensein von Pepsin braucht nicht Hand in Hand zu gehen.

Wiederholt wurde gefunden, dafs der Versuchskleister, d. h. sein Filtrat nach der Expression des Mageninhaltes, welches keine freien Säuren enthielt und überhaupt neutral oder nur ganz schwach sauer reagierte, nach Zusatz von Salzsäure bis zu 0,3 % kräftig und schnell Fibrin verdaute und Propepton und Peptone bildete, während es ohne Salzsäurezusatz wirkungslos blieb. Dagegen verdauten alle Filtrate mit freier Säure auch ohne weiteres Fibrin und Eiereiweifs bald mit gröfserer, bald mit geringerer Intensität. Bis jetzt ist überhaupt erst ein pathologischer Fall bekannt, in welchem bei freier Salzsäure keine Peptonbildung statthatte, also offenbar kein Pepsin abgesondert wurde. Jedenfalls kann also freies Pepsin vorhanden sein ohne freie Salzsäure, und die Anschauung, dafs beide in einer Verbindung, etwa als Chlorpepsinwasser abgesondert werden, nicht zu Recht bestehen.

Die Menge der gebildeten reduzierenden Substanz kann unter Umständen in den ersten 30 Minuten trotz wachsender Säure dieselbe bleiben, nimmt aber im allgemeinen mit steigender Säure ab. In allen den Fällen, wo der Mageninhalt durch Zusatz eines Alkali neutral, resp. schwach alkalisch erhalten wurde, fand man sämtliches Amylum bereits in Achroodextrin umgewandelt, während es sonst nur die Erythrodextrinreaktion häufig mit einem starken Stich ins Bläuliche hinein giebt.

In den nächsten beiden Kapiteln wird die Frage behandelt, wie lange die eingegossene Stärke im Magen bleibt, von welchen Bedingungen ihr Austreten aus demselben abhängig ist, und dann wird zu den Produkten der Amylolyse im menschlichen Magen übergegangen. Bei zwei Versuchen zeigte es sich, dafs Traubenzucker aus der eingebrachten Stärke entweder gar nicht oder nur in verschwindend geringen Mengen innerhalb der ersten 30 Minuten im Magen gebildet wird und, wie ein dritter Versuch erwies, überhaupt nicht in gröfseren Mengen im Magen zu irgend einer Zeit der Verdauung auftritt. Gebildet wird ein gärendes rechts drehendes und reduzierendes Achroodextrin und Maltose.

Was den Einflufs von Fett auf die Stärkeumwandlung im Magen anbetrifft, so ergab sich, dafs nach Eingabe eines Kleisterölgemisches, entgegen den Versuchen mit reinem Kleister, innerhalb der ersten halben Stunde in der Regel keine freie Säure auftritt; es verschwindet regelmäfsig eine beträchtliche Menge Öl, die aber zu der verabfolgten Ölmenge in keinem festen Verhältnis steht. Wieviel von diesem Minus in die Därme übergeführt, ob und wieviel im Magen resorbiert ist, läfst sich zur Zeit nicht entscheiden. Von dem Kleister kommen sehr wechselnde Mengen zu Verlust, wenn letzterer aus dem exprimierten wässerigen Mageninhalt berechnet wird. Häufig ist gar kein Verlust, zuweilen ein Zuwachs vorhanden. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Einzelfall durch vorläufig nicht zu übersehende Faktoren bedingt, welche den effektiven Verlust zu mildern, zu kompensieren oder zu übersteigen vermögen. Letzteres scheint nur bei Eingabe heifser Lösungen der Fall zu sein. Offenbar spielt hierbei das Öl, resp. die mangelnde Salzsäuresekretion eine Rolle. Die gebildete Menge reduzierender Substanz wird durch das Öl nicht beeinflufst. Sie ist wechselnd und offenbar von der Menge des verschluckten Speichels und seiner fermentativen Kraft abhängig. (VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. u. Physiolog. **104.** 271—305. Berlin.)

Herm. Ad. Landwehr, *Die Entstehung der freien Salzsäure des Magensaftes.* Die Anregung zu dieser Untersuchung gaben Vorlesungexperimente, die FICK und der Vf. anstellten, bei welchem sie die Beobachtung machten, dafs durch Anwesenheit von ge-

nügend Pepton die abtötende Wirkung der freien Salzsäure auf Diastase aufgehoben wird. Eine verdünnte Salzsäurelösung, die gleichzeitig Pepton enthält, verhält sich der Diastase, sowohl der pflanzlichen, wie der des Speichels gegenüber, wie eine organische Säure. Eine sehr verdünnte Lösung befördert eher die Wirkung, als daſs sie störend wirkt; mit der wachsenden Konzentration tritt ein verzögernder Einfluſs auf die Reaktion ein. Freie Salzsäure, ohne Pepton und ähnlich wirkende Substanzen, tötet schon in groſser Verdünnung die Diastase ab. Die durch An- oder Abwesenheit von Pepton modifizierte Wirkung der Salzsäure hat jedenfalls ihren Grund in einer Bindung derselben im ersteren Falle. Diese Bindung ist wahrscheinlich durch Amidosäuregruppen im Pepton bedingt.

Daſs auch sonst die chemische Wirkung der Salzsäure durch die Anwesenheit von Pepton alteriert wird, hat Cahn in seinem Vortrage auf der vorjährigen Versammlung der Naturforscher und Ärzte zu Straſsburg i. E. nachgewiesen. Bekanntlich hatte van der Velden (Deutsches Arch. f. klin. Med. **23**) die interessante Beobachtung gemacht, daſs bei gewissen pathologischen Zuständen (Magencarcinom) der saure Magensaft nicht wie verdünnte Salzsäure, sondern wie eine verdünnte organische Säure auf Anilinfarben wirkt. Cahn führte den Nachweis, daſs das Pepton diese Modifikation der Wirkung hervorrufe und sprach schon, wenn ich nicht irre, die Vermutung aus, daſs die Salzsäure sich an Amidosäuregruppen im Pepton anlagere.

Die Affinität der Salzsäure zu Basen wird bei Gegenwart von Pepton ebenfalls herabgesetzt und etwa die einer organischen Säure sein.

Brücke hat bekanntlich schon nachgewiesen, daſs in der Magenschleimhaut ein Ferment enthalten ist, das Milchsäurebildung bewirkt. Vf. hat den Versuch wiederholt und einmal aus der Zunahme der Acidität ersehen können, daſs eine Säurebildung statt hat, und dann durch Darstellung des charakteristischen Zink- und Kalksalzes die gebildete Säure als Milchsäure bestimmt. Als Quelle der Milchsäure ist jedenfalls das tierische Gummi des Magenschleimes anzunehmen. Tierisches Gummi geht auch durch andere Fermente sehr leicht in Milchsäure über, was Vf. schon früher (**84**. 170) mitgeteilt hat.

Es ist lange bekannt, daſs Kochsalzlösung in der Hitze durch Milchsäure teilweise zersetzt wird; mit den Wasserdämpfen entweicht beim Destillieren freie Salzsäure. Aber auch in der Kälte tritt ein Freiwerden von Chlorwasserstoff ein, was mit Hülfe von Methylviolett leicht zu konstatieren ist. Bereitet man sich nämlich eine verdünnte Lösung von Methylviolett in destilliertem Wasser, verteilt dieselbe in drei reine Reagensgläser und versetzt das eine derselben mit verdünnter Milchsäure, so nimmt die Färbung einen bläulicheren Ton an, als sie vorher hatte. Man muſs mit dem Zusetzen aufhören, wenn die Färbung noch deutlich violett ist. Das zweite Glas versetzt man mit Kochsalzlösung; es tritt keine Farbenveränderung ein. Gieſst man nun die Hälfte des ersten Glases und die Hälfte des zweiten in ein viertes leeres Glas, so bemerkt man, daſs die Mischung deutlich mehr blau ist, als das mit Milchsäure versetzte Glas. Der mehr oder weniger deutliche Unterschied ist bedingt durch die Konzentration der Methylviolettlösung und den Milchsäurezusatz, nicht durch die Kochsalzmenge. Läge eine einfache Mischung vor, so müſste die Färbung des vierten Glases eine mittlere sein; das Blauwerden kann nur aus einem Freiwerden von Salzsäure erklärt werden. Durch vorsichtigen Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure zu dem reservierten dritten Glase mit der ursprünglichen Methylviolettlösung kann auch leicht die Färbung des vierten Glases erhalten werden.

Die Menge der aus dem Chlornatrium freiwerdenden Salzsäure ist sehr gering. Wenn wir jedoch nachweisen, daſs die kleinen Mengen sofort gebunden werden, so können wir ungezwungen eine Resorption von Natriumlactat annehmen, was schlieſslich dahin führt, daſs der Magensaft mehr Salzsäure enthält, als sämtliche vorhandenen anorganischen Basen binden können. Oben wurde schon das Pepton als eine solche bindende Substanz genannt: es wird daher auch freie Salzsäure geliefert, ohne daſs diese Substanz im Magen ist. Ähnlich wirkt jedenfalls auch das Eiweiſsspaltungsprodukt des Mucins. Doch man braucht für diese Funktion diesen Stoff nicht heranzuziehen. Denn wie der Versuch gezeigt hat, so wirkt ungelöstes Eiweiſs wie Pepton; es zieht aus der Flüssigkeit Salzsäure an sich und bindet sie. Am besten läſst sich dieses Verhalten mit gut ausgewaschenem Fibrin demonstrieren. — Bringt man eine Fibrinflocke in eine Methylviolettlösung, die noch violett gefärbt, also entweder ohne Zusatz ist oder etwas Milchsäure enthält, so entzieht die Flocke der Flüssigkeit Farbstoff und färbt sich dunkel violett. Färbt man die Flüssigkeit aber blau durch Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure oder von Kochsalz und Milchsäure, so entzieht eine hineingebrachte Fibrinflocke auch hier Farbstoff, färbt sich blau — vor allem aber gleichzeitig die Salzsäure. Die vorher blaue Flüssigkeit wird wieder violett. Durch Abfiltrieren kann man leicht nachweisen, daſs keine optische Täuschung vorliegt. Nur wenn mehr Salzsäure vorhanden ist, als die

Fibrinflocke binden kann, so erscheint auch die Flüssigkeit noch blau und nur etwas entfärbt. Sonst ist die differente Färbung der Flüssigkeit vor und nach Einwirkung der Flocke stets deutlich und leicht nachzuweisen, etwas schwieriger die verschiedene Färbung der Flocke.

Des Vf.'s Hypothese ist also kurz folgende: Aus dem Magenschleim wird durch ein Ferment, das die Magenschleimhaut liefert, Milchsäure gebildet. Bei Gegenwart dieser Säure dissoziiert aus den Chloralkalien etwas Salzsäure, die durch die eingeführten Eiweifskörper gebunden, also der Lösung entzogen wird. Das sich bildende milchsaure Natron wird resorbiert. Mit der Peptonisierung des Eiweifses kommt die Salzsäure wieder in Lösung und kann durch Resorption des Peptons vollständig frei werden, so dafs der Magensaft jetzt Methylviolett bläut.

Diese Annahme der Bildung der Salzsäure steht mit keinen der bisher bekannten Thatsachen im Widerspruch. (Med. C.-Bl. **24.** 338—40.)

Herrmann Krüger, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Cocains und seiner Ersatzmittel auf die Gefäfse.* Cocain wirkt am energischsten, Coffeïn am schwächsten auf die Gefäfse. Bei äufserer Anwendung wirken alle drei Substanzen in derselben Weise auf die Gefäfsnerven, nämlich in kleineren Dosen erregend, in gröfseren lähmend. Nur die Gröfse der Dosen ist dabei verschieden, denn während Cocain in einer Lösung von 1:1000 die Gefäfse erweitert, verengert sie das Coffeïn in einer gleich starken Lösung. Das Menthol steht in seiner Wirkung zwischen beiden; die Lösungen, welche die Gefäfse zur Kontraktion bringen, sind stärker als die Cocain- und schwächer als die Coffeïnlösungen, welche die gleiche Wirkung hervorbringen. Bei Injektionen sind die Wirkungen dieser drei Stoffe entsprechend denen bei der örtlichen Anwendung; eine Dosis von 0,005 Cocain ruft erst Verengerung, dann Erweiterung der peripheren Arterien hervor, eine gleiche Dosis Coffeïn dagegen nur Verengerung; 0,001 Cocain wirkt erst kontrahierend, dann dilatierend auf die Gefäfse, 0,001 Menthol nur kontrahierend. Auch hier ist die Wirkung des Menthols eine mittlere zwischen der des Cocains und der des Coffeïns. (Inaug.-Diss. Berlin. Oktober 1885.)

Franz Pahl, *Untersuchungen über das Jodol.* Vf. hat mit Jodol an Tieren Versuche angestellt, nach denen die toxische Wirkung des Jodols eine geringe ist. In zwei Fällen gehörte eine im Vergleiche zum Gewicht der Tiere sehr grofse Dosis dazu, den Tod herbeizuführen. Im anderen Falle wurde eine ebenfalls verhältnismäfsig sehr grofse Dosis ganz gut vertragen. Toxische Erscheinungen von seiten des Gehirns traten bei den als Versuchstiere benutzten Kaninchen in keinem Falle ein. Die Tiere magerten ab und gingen an allgemeiner parenchymatöser Erkrankung der Organe, die hochgradige Verfettung zeigten, zu Grunde.

Die Verhältnisse der Jodausscheidung durch den Harn waren folgende: Jodalkali trat schon innerhalb der ersten 24 Stunden nach Verabreichung des Jodols im Harne auf. Die Ausscheidung des Jods als organische in der Asche des Harns nachweisbare Verbindung erfolgte bei kleinen Dosen am zweiten Tage, bei gröfseren aber schon innerhalb der ersten 24 Stunden, um dann wieder, wenn nicht der Tod eintrat, allmählich zu verschwinden, während Jodalkali weiter im Harn nachweisbar blieb. Ob das in organischer Form auftretende Jod Jodol oder eine andere organische Verbindung ist, darüber kann Vf. ein sicheres Urteil nicht abgeben. Jodsaures Alkali wurde in keinem Falle gefunden. Von den Organen waren Leber und Nieren ziemlich gleichmäfsig jodhaltig, und zwar war das Jod hauptsächlich in Form von Jodalkali enthalten, nur die Leber enthielt noch geringe Mengen organischer Jodverbindung, die auch in der Galle nachweisbar war.

Im allgemeinen bietet das Jodol ein ähnliches Verhalten wie das Jodoform. Inaug.-Dissert. 4. März 1886. Berlin. Pharmakologisches Institut.)

Leone, *Über Mikroorganismen im Trinkwasser und ihr Leben in kohlensäurehaltigen Wässern.* Das städtische Leitungswasser in München, welches für die Versuche verwendet wurde, frei von Nitriten, Nitraten und Ammoniak ist und 284 mg Rückstand im Liter enthält, sowie 0,99 mg Sauerstoff zur Oxydation der oxydabeln Substanzen gebraucht, enthielt 5 Keime pro Kubikzentimeter. Nach 24 Stunden hatte sich die Anzahl auf 100, nach 2 Tagen auf 10500, nach 3 Tagen auf 67000, nach 4 Tagen auf 315000 und nach 5 Tagen auf eine halbe Million pro Kubikzentimeter vermehrt. In stark kohlensäurehaltigem Wasser fand dagegen eine beträchtliche Abnahme der Anzahl Keime von Mikroorganismen statt; so z. B. sank dieselbe von 186 im Kubikzentimeter nach 5 Tagen auf 87, nach 10 Tagen auf 30 und nach 15 Tagen auf 20 Keime. Weder starker Druck, noch Mangel an Sauerstoff, sondern nur der Kohlensäuregehalt veranlafste, wie Versuche erwiesen, diese Verminderung der Mikroorganismen. (Medizinisch-Chirurgische Rundschau 1886. 105.)

Moreau und Miquel, *Gehalt der Seeluft an Mikroorganismen.* Die Vf. haben die

Seeluft auf verschiedenen, speziell zu diesem Zweck unternommenen Reisen, auf ihren Gehalt an Mikroorganismen untersucht. Dabei zeigte sich, dafs die von einem Seewind nach der Küste getriebene Luft von solchen Bestandteilen nahezu gänzlich frei ist. Ein Gleiches gilt von dem Landwind, sobald derselbe mindestens 100 km weit in d. h. über die See hinausgetreten ist. Die letztere hat somit die Fähigkeit, die Luft von Krankheitsträgern zu reinigen, und setzt folglich der Verbreitung kontagiöser Krankheiten ein unübersteigliches Hindernis entgegen. Das Meer wird also als das Grab der sonst ins Unendliche sich vermehrenden, in der Luft schwebenden Keime zu betrachten, eine von der See nach dem Lande hinein fortschreitende Luftströmung als eine die Atmosphäre verbessernde zu begrüfsen sein. Gleichwohl ist auch nach längerer Reise die Luft in den Schiffsräumen nie bakterienfrei, wohl aber bakterienarm. Sie enthält deren etwa hundertmal weniger, als ein Wohnraum in Paris. Bei hoher See findet übrigens eine Abgabe von Bakterien seitens der aufgewühlten Wassermassen an die Luft statt, wenn auch nur in geringem Mafse. (Ann. d'hygiène; Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 124; Arch. Pharm. [3.] **24**. 368.)

E. Geissler, *Zur Wasseruntersuchung.* Die Wasseruntersuchung, welche sich insbesondere durch die Forschungen von Reichardt sehr vereinfacht hatte, und von der man annahm, dafs sie bei Kenntnis der Terrainverhältnisse einer Gegend sich im wesentlichen erledigen lasse durch Bestimmung der Gesamtmenge der organischen Substanz, des Chlors, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Ammoniaks, ist komplizierter geworden seit den Entdeckungen von Koch. Die Resultate der bakterioskopischen Wasseruntersuchungen decken sich nun mit denen der chemischen Untersuchung in vielen Fällen nicht. Wässer, die man nach der einen Methode verurteilen müfste, erscheinen nach der anderen gut und umgekehrt. Es ist deshalb darüber, welcher Methode der Vorzug zu geben ist, in letzter Zeit wiederholt gestritten worden. Insbesondere ist auch bereits darauf hingewiesen worden, dafs die Umwandlung des Ammoniaks und der salpetrigen Säure in das Endprodukt, in die Salpetersäure, kaum anders als durch die Mitwirkung von Bakterien stattfinden könne, da der Luftsauerstoff hierzu allein kaum imstande sei. Auch der Vf. ist bisher der Ansicht gewesen, dafs der chemischen Untersuchung das entscheidende Wort zustehe, ist aber in dieser Ansicht durch folgende Thatsachen doch etwas erschüttert worden.

In einem Häuserkomplex eines Dorfes bei Dresden, dessen Bewohner zusammen das Wasser eines bestimmten Brunnens benutzen, traten wiederholte und schwere Fälle von Typhus auf. Das Wasser gelangte zur Untersuchung und ergab folgende Resultate: in 100000 Teilen: feste Bestandteile 30, organische Substanz 1,7, Chlor 2,1, Salpetersäure 8,3; salpetrige Säure und Ammoniak nicht nachweisbar.

Da man dort in einem leicht durchlässigen, stark kultivierten Boden ziemlich viel Salpetersäure tolerieren mufs, wenn man nicht fast sämtliche Brunnen der ganzen Gegend schliefsen will, so würde Vf. kaum Veranlassung gehabt haben, das Wasser ernstlich zu beanstanden, wenn sich nicht bei der mikroskopischen Prüfung herausgestellt hätte, dafs in demselben Bakterien, insbesondere solche in der Stäbchenform enthalten waren. Er veranlafste deshalb eine weitere Untersuchung des Wassers von kompetenter Seite, und diese ergab nach der in dem Laboratorium von Johne durch Michael vorgenommenen bakteriologischen Untersuchung die überraschende Thatsache, dafs das Wasser neben zahlreichen anderen Mikroorganismen auch den spezifischen Typhusbacillus enthielt. Es ist dies das erste Mal, dafs der Typhusbacillus überhaupt in Trinkwasser nachgewiesen worden ist.

Der Gang der Untersuchung war der von Koch angegebene der Isolierung und Reinzüchtung von Pilzgemischen. Es wurde 1 ccm des Wassers unter den nötigen Kautelen mit 10 ccm sterilisierter Nährgelatine im Reagensglas gemischt, von dieser Mischung mittels geglühter Platinöse 5 Tropfen in ein zweites und aus letzterem noch einmal 5 Tropfen in ein drittes Glas verbracht.

Hierauf wurde der Inhalt der einzelnen Gläser auf Glasplatten ausgegossen und unter einer feucht gehaltenen Glasglocke bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Nach drei Tagen zeigten sich auf den beiden oberen Platten neben den erwähnten Kolonien der übrigen Mikroorganismen, die sich zum gröfsten Teil als Mikrococcen erwiesen, einzelne bläulichweifse durchscheinende Kolonien, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung als aus Bacillen bestehend zeigten. Es wurden zur Feststellung der übrigen Wachstumsverhältnisse Teile von diesen Kolonien auf Reagensgläschen mit Nährgelatine und Agar-Agar weiter geimpft, schliefslich auch eine Aussaat auf sterilisierte Kartoffeln gemacht.

Hierbei stellte sich nun eine vollständige Übereinstimmung der fraglichen Bacillen mit denen, wie sie von Gaffky (Mitteilungen aus dem Reichsgesundheitsamt, Bd. 2) und weiterhin auch von Fraenkel und Simmonds (Die ätiologische Bedeutung des Typhus-

bacillus. Hamburg 1886) beschrieben wurden, heraus, ausschlaggebend war besonders das charakteristische Wachstum auf Kartoffeln, welches in dieser Weise bei keinem anderen Mikroorganismus bekannt geworden ist. Endlich wurden auch noch zwei weiſse Mäuse mit den Bacillen geimpft, dieselben starben nach 10 bis 12 Stunden; aus ihren Organen lieſsen sich abermals dieselben Bacillen in Reinkulturen gewinnen.

Zur Kontrolle wurden noch Kulturen von aus einer Typhusleiche stammenden Typhusbacillen untersucht, welche völlig gleiche Resultate ergaben. (Pharm. Centralh. **27.** 243—244.)

7. Analytische Chemie.

A. Streng, *Über eine neue mikroskopisch-chemische Reaktion auf Natrium.* Versetzt man ein Natriumsalz unter dem Mikroskop mit einer schwach essigsauren Lösung von Magnesiumuranylacetat, so entstehen fast farblose rhomboedrische Kryställchen von Natriummagnesiumuranylacetat, $[NaC_2H_3O_2 + UO_2(C_2H_3O_2)_2] + [Mg(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(C_2H_3O_2)_2] + 9H_2O$. Dieses Salz enthält nur 1,48 p. c. (genau 1,463 p. c.) Natrium, eine solche kleine Menge ist daher imstande, 100 Gewichtsteile der rhomboedrischen Krystalle zu bilden. Diese letzteren, welche meist mit der Fläche oR aufliegen, stellen gewöhnlich die Kombination OR.R. — $2R^8/_3P2$ dar, sie sind im Wasser schwer löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Unter dem Mikroskop erscheinen sie nur dann, wenn sehr wenig Natrium vorhanden ist. Überschreitet der Na-Gehalt einen gewissen Grad, dann stellen sich neben den rhomboedrischen Formen die Tetraeder des essigsauren Uranylnatriums ein (**84.** 495). Statt des Magnesiumuranylacetats kann man auch die entsprechenden Salze des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans anwenden, welche stets dieselben rhomboedrischen Krystalle bei Gegenwart von Natrium bilden.

Versucht man Kalium und Natrium gleichzeitig zu bestimmen, indem man Platinchlorid und Uranylacetat zugleich der zu untersuchenden Substanz beifügt, dann erhält man wohl die Oktaeder des Kaliumplatinchlorids, aber nicht die Tetraeder des Natriumuranylacetats, sondern beim Eintrocknen des Tropfens die monoklinen Kryställchen des Natriumplatinchlorids neben den rhombischen des Uranylacetats. Die Gegenwart des Platinchlorids verhindert demnach die Ausfällung des Natriumuranylacetats und ebenso bei Anwesenheit des oben besprochenen Magnesiumsalzes die Ausfällung des Natriummagnesiumuranylacetats. (**24.** Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilk. Gieſsen. 56—58; Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3.** 129—130.)

A. Streng, *Mikroskopisch-chemische Bestimmung von Kobalt und Nickel.* Wie Haushofer nachgewiesen hat, entstehen bei Zusatz von Kaliumnitrit zu einem Tröpfchen der Lösung eines Kobaltsalzes unter Hinzufügung von etwas verdünnter Essigsäure, am Rande des Tröpfchens gelbe reguläre Körnchen von Kobaltkaliumnitrit, die unter dem Mikroskop schon dann sichtbar sind, wenn nur Spuren Kobalt vorhanden sind. Um nun das Nickel von dem erkannten Kobalt zu trennen und zu bestimmen, schlägt Vf. vor, die Lösung von dem Kobaltniederschlage nach den bekannten Methoden (**86.** 43) abzufiltrieren und auf dem Objektträger zu konzentrieren. Man setzt alsdann den Objektträger auf ein Blatt weiſsen Papiers, thut erst etwas Ammoniak zu der Lösung und sodann einen Tropfen Natriumsulfocarbonatlösung neben dieselbe, ohne sie aber zu mischen. Bei Anwesenheit von Nickel entsteht an der Stelle, wo die Lösungen zusammengeflossen sind, eine mit bloſsem Auge schon deutlich wahrnehmbare rosenrote Färbung (Braun'sche Nickelprobe). Das Kobalt muſs unter allen Umständen vorher beseitigt werden, sonst entsteht mit Natriumsulfocarbonat ein schwarzer Niederschlag und grünlichgelbe Färbung der Lösung. (**24.** Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilk. Gieſsen. 56—58; Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3.** 130—131.)

K. Haushofer, *Beiträge zur mikroskopischen Analyse.* 1. *Über die Anwendung der konzentrierten Schwefelsäure in der mikroskopischen Analyse.* Eine geringe Quantität der zu untersuchenden Stoffe (0,01—0,15 g) wird in fein gepulvertem Zustande in einem Proberröhrchen mit siedender konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die im Überschuſs der Säure unlöslichen, resp. sich beim Abkühlen ausscheidenden Neubildungsprodukte werden alsdann einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Die gebildeten Kryställchen stellen zum Teil recht charakteristische Formen dar. So z. B. liefert *Kupfer* oder dessen Verbindungen bei Abwesenheit anderer Schwermetalle unter SO_2-Entwickelung unter dem Mikroskop ein Aggregat meist farbloser, rhombischer Tafeln mit einem stumpfen ebenen Winkel von ca. 120°. Läſst man den Tropfen mit den Krystallen einige Minuten an der Luft stehen, so zerflieſsen die letzteren, und es erscheinen später

an ihrer Stelle Kryställchen von Kupfervitriol. Aus eisenreichen Kupferverbindungen scheidet sich neben dem Kupfersulfat noch ein Eisensulfat ab. — Das Arsenkupfer (Cu_3As) liefert ausschliefslich Krystalle des Kupfersulfats, doch setzen sich nach Verlauf von 24 Stunden an den Glaswänden noch Oktaederchen von arseniger Säure ab.

Die meisten *Eisen*verbindungen liefern wasserfreies Ferrosulfat, rhombische Täfelchen, deren Seiten einen Winkel von 77° einschliefsen, aus *Zink*verbindungen entstehen farblose Krytällchen von Zinksulfat, meist flache Prismen mit schiefer Endigung und einer Auslöschungsschiefe von 46—47° darstellend. — *Quecksilber*verbindungen lassen sich am besten durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure zerlegen und liefern tafelförmige Krystalle von rhombischem Habitus. — *Silbererze* liefern ein wasserfreies Silbersulfat, welches sich in rhombischen Kryställchen abscheidet. — Aus *Nickel*verbindungen bildet sich wasserfreies Nickelsulfat, dessen Krystallformen sehr ähnlich einer tetragonalen Pyramide in Kombination mit dem Prisma sind. Da dieselben jedoch schief auslöschen, so gehören sie einem der beiden klinobasischen Krytallsysteme an. — *Kobalterze* bilden eine blaue Flüssigkeit, aber keine Krystalle. — Aus einem Teile der *Mangan*verbindungen lassen sich eine Reihe von krystallinischen, sauren Salzen abscheiden, von zum teil abweichendem Verhalten. — *Arsen* liefert nach der Abkühlung der Lösung scharf ausgebildete Oktaederchen von arseniger Säure. — *Antimon* bildet nach der Abkühlung der Lösung farblose, flachprismatische Krystalle mit gerader Auslöschung, dieselben lösen sich aber mit fortschreitender Wasseraufnahme des Tropfens bald wieder auf. — *Borsäure* scheidet sich bei der Behandlung von zersetzbaren Boraten bei der Abkühlung in Gestalt scheinbar hexagonaler Täfelchen, die in Wirklichkeit aber triklin sind.

2. *Eine mikroskopische Reaktion auf Kupfer.* Die auf Kupfer zu prüfende Lösung wird reichlich mit Ammoniak versetzt und dann filtriert. Versetzt man nun einen Tropfen des Filtrats mit einer geringen Menge von Ferrocyankaliumlösung, so bilden sich in dem Mafse als das Ammoniak verdunstet, Mikrokrystalle des Ferrocyankupferammoniaks. Dieselben erscheinen entweder in Gestalt rhombischer Täfelchen, deren Auslöschungsrichtungen parallel den Diagonalen verlaufen, oder in dünnen rektangulären Lamellen mit gerader Auslöschung. Die Farbe der genannten Kryställchen ist anfangs eine blafsgelbe, wird aber mit der fortschreitenden Verdunstung des Ammoniaks eine honiggelbe, braungelbe und braunrote, indem eine Umwandlung in Ferrocyankupfer entsteht. (Sitzber. d. Königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. München 1885. 493—14; Ztschr. wissensch. Mikrosk. **3.** 128—29.)

Gustav Möller, *Über die Eggerz'sche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Eisen.* Die Eggerz'sche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Eisen durch Behandlung desselben mit Säure und Einwirkenlassen des entwickelten Schwefelwasserstoffes auf Silberblech (1862) hat wenig Eingang gefunden, wohl wegen des Mifstrauens, mit dem man derselben als einer empirisch gefundenen gegenüber stand. Während auf der einen Seite behauptet ist, dafs genügende Resultate nur für Eisen mit unter 0,05 p. c. Schwefel erzielt werden, so wird die Methode von anderer Seite wieder empfohlen.

Die Probe kann mit Notwendigkeit nur dann richtige Resultate geben, wenn die Bedingungen erfüllt sind, dafs in den ersten 15 Min. von jedem beliebigen Eisen gleiche Mengen aufgelöst, dann aus jedem Eisen in derselben Zeit solche Mengen Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt werden, die dem Gesamtgehalte an Schwefel proportional sind. —

Die Untersuchungen des Vf.'s haben nun zu folgenden Resultaten geführt: Man kann auf legierten Silberblechen bei sorgfältiger Vorbereitung auf die bestimmte erprobte Art und unter genauer Beobachtung der von Eggerz gegebenen sonstigen Vorschriften über die Ausführung der Probe deutliche, homogene Farben erhalten von so grofser Intensität und so verschiedenem Farbenton, dafs man reichlich die erforderliche Anzahl verschiedener Farbenstufen unterscheiden kann.

Als Mafsstab bei Beurteilung kann man gefärbte Silberbleche benutzen, die, in geeigneter Art aufbewahrt, ihre Farbe beibehalten, nicht aber die vorgeschlagenen Metalllegierungen, z. B. 75 Ag und 25 Cu. Die auf solche Art erhaltenen Farben stehen nicht in regelmäfsiger Proportion zu dem Schwefelgehalte des untersuchten Eisens, ermöglichen also kein richtiges Resultat über diesen, was seinen Grund darin hat, dafs verschieden zusammengesetzte Eisen sich verschieden schnell lösen und in gleichen Zeiten auch keine ihrem Schwefelgehalte proportionale Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln. Schon durch eine geringe Verschiedenheit im Kohlenstoffgehalte können bedeutende Unterschiede in der Auflösung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff hervortreten, und zwar sind die Fehlerquellen hierdurch von einem solchen Umfange, dafs z. B. leicht Fehler von 0,03 p. c. bei Eisen mit weniger als 0,06 p. c. Schwefel gemacht werden können. Danach ist die Methode in ihrer jetzigen Form als eine ganz unzuverlässige zu verwerfen. Da man jedoch die Gründe für die Ungenauigkeit erkannt hat, so ist nicht ausgeschlossen, dafs

man auf Grund weiterer Untersuchungen die Methode zu einer genauen ausbilden kann, sobald es nur gelingt, die Auflösung des Eisens und die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes regelmäfsig zu gestalten. In dieser Beziehung von dem Vf. angestellte, in der Schrift mitgeteilte Versuche haben zu einem befriedigenden Resultate nicht geführt. (Inaug.-Diss. Halle 1886; B.H.Z. **45**. 198—199.)

H. Wilsing, *Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.* Die Methode besteht darin, dafs man eine neutrale Lösung eines Sulfats mit einem Überschufs von Bariumchlorid fällt und letzteres mit Sodalösung und Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Sobald alles überschüssig zugesetzte Bariumchlorid sich mit Natriumcarbonat in Bariumcarbonat und Natriumchlorid umgesetzt hat, färbt der erste überschüssige Tropfen Sodalösung das Phenolphtaleïn rot. Ist die zu titrierende Schwefelsäurelösung neutral, und enthält sie keine durch Soda fällbaren Verbindungen, so verfährt man einfach so, dafs man 20—50 ccm der Lösung in einer Porzellanschale kochend mit einem Überschufs einer vierprozentigen Bariumchloridlösung fällt (deren Gehalt gewichtsanalytisch festgestellt wurde), dann einige Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung (1 : 30) zufügt und die kochende Flüssigkeit mit einer zweiprozentigen Sodalösung bis zur beginnenden Rötung titriert. Ist die zu prüfende Flüssigkeit sauer, so fügt man zu der kochenden Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung so lange Sodalösung, bis eben Rötung eintritt; ebenso verfährt man bei Gegenwart von durch Soda fällbaren Verbindungen in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Alsdann verfährt man, wie oben angegeben. Reagiert die schwefelsäurehaltige Lösung alkalisch, so wird sie zuvor mit Salzsäure neutralisiert. (Chem. techn. Centralanzeiger **4**. 171; Rep. anal. Chem. **6**. 225—26.)

H. Beckurts und **W. Freytag**, *Zur Prüfung des Jodkaliums.* Um die zwischen den Angaben von Mühe und Weppen und Lüders (S. 218. 374. 375) bestehenden Kontroversen aufzuklären, und um der Ursache nachzuforschen, warum die Prüfung desselben Jodkaliums oft zu so verschiedenen Resultaten führt, haben die Vff. das Verhalten von Jodkalium zu kohlensäurehaltigem Wasser und dessen Bedeutung für die Prüfung des Salzes auf Jodsäure zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Sie benutzten zu ihren Versuchen zwei Sorten Jodkalium, deren fünfprozentige Lösungen in ausgekochtem Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und einiger Tropfen neutraler Stärkelösung völlig farblos geblieben. Je 2 g dieser Salze wurden nun in der gleichen Menge ausgekochten Wassers gelöst und den Lösungen je 40 ccm eines nach Angabe von Mühe bereiteten, unter einem Drucke von 2 Atmosphären mit luftfreier Kohlensäure gesättigten Wassers, welches längere Zeit fest verschlossen aufbewahrt war, zugefügt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz einiger Tropfen neutraler Stärkelösung sofort tief blau. Sodann wurden je 2 g dieser Salze in je 40 ccm desselben mit Kohlensäure gesättigten Wassers, welches durch Stehen in einem lose verschlossenen Gefäfse von einem grofsen Teile seines Kohlensäuregehaltes befreit war, gelöst und mit einigen Tropfen neutraler Stärkelösung versetzt. Es trat sofort Färbung der Flüssigkeit ein. Drittens wurden je 2 g der Salze in 40 ccm des kohlensauren Wassers, welches durch längeres Stehen in einem Becherglase an der Luft den gröfsten Teil der Kohlensäure verloren hatte, gelöst. Die Lösung färbte sich auf Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung und Schwefelsäure blauviolett.

Ganz dieselben Erscheinungen traten auch ein, als längere Zeit im Laboratorium aufbewahrtes destilliertes Wasser und dasjenige aus einer Apotheke zum Lösen des Kalium jodatum verwandt wurden, während bei Benutzung eines frisch destillierten Wassers die Färbung der Stärkelösung nicht sofort eintrat.

Da die Abwesenheit von salpetriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd in den betreffenden Wässern von den Vffn. konstatiert wurde, mithin die Kohlensäure allein die Ursache der Zersetzung des Jodkaliums sein mufste, deshalb aber die von Weppen und Lüders erhaltenen Resultate um so mehr unbegreiflich waren, so war es von besonderem Interesse, auch das von diesen benutzte Jodkalium auf das Verhalten gegen kohlensäurehaltiges Wasser zu untersuchen. Sie verdanken der Güte genannter Autoren die Möglichkeit, diesen Versuch auszuführen. Als Resultat desselben ist anzuführen, dafs dieses Jodkalium sich in nichts von den beiden vorher untersuchten Salzen unterschied. Die Ursache der von Weppen und Lüders beobachteten Erscheinungen, die sich nicht mit dem von den Vff. beschriebenen Verhalten decken, kann nur darin liegen, dafs Weppen und Lüders mit Wasser arbeiteten, das nicht das Hydrat der Kohlensäure (H_2CO_3) enthielt, sondern nur das Anhydrid CO_2, und nur ersteres, nicht aber auch das letztere Jodkalium zersetzen.

Es ist bekannt, dafs in mit lufthaltiger Kohlensäure imprägniertem Wasser ein wirkliches Binden der Kohlensäure durch Wasser nur sehr langsam stattfindet. Auch darf man wohl annehmen, dafs in mit luftfreier Kohlensäure unter Druck gesättigtem Wasser

erst nach längerer Zeit Kohlensäure und Wasser sich zu dem Kohlensäurehydrat (H_2CO_3) vereinigen, während kurze Zeit nach der Sättigung mit Kohlensäure diese nur mechanisch in dem Wasser gelöst ist.

Ebenso wird unter gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure imprägniertes Wasser erst nach längerem Verweilen eine Auflösung des Kohlensäurehydrats repräsentieren, dafs aber Kohlendioxyd Jodkaliumlösung nicht zersetzt, beweist die Thatsache, dafs eine fünfprozentige Lösung des Salzes in ausgekochtem Wasser durch einen Strom reiner Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Das verschiedene Verhalten der Lösungen des Jodkaliums in gewöhnlichem, destilliertem Wasser, welches WEPPEN und LÜDERS einerseits und die Vff. andererseits beobachteten, erklärt sich ohne Zwang aus dem verschiedenen Gehalte des von beiden Seiten benutzten Wassers an Kohlensäure. Darauf beruhten selbstverständlich auch gröfstenteils die bei Prüfung des Jodkaliums vorkommenden Differenzen.

Die Vff. empfehlen deshalb zur Prüfung des Kalium jodatum auf jodsaures Salz nur die Benutzung eines sorgfältig ausgekochten Wassers.

Nach MÜHE ist das Verhalten des kohlensäurehaltigen Wassers gegen Jodkalium auch von Bedeutung für die Prüfung dieses Salzes auf Carbonat. Nach Vorschrift der Pharmakopöe dürfen einige Bruchstücke der Krystalle auf befeuchtetem roten Lackmuspapier nicht sofort blauviolette Punkte hervorrufen.

WEPPEN und LÜDERS ziehen aus dem Verhalten ihres Jodkaliums gegen mit Kohlensäure unter zwei Atmosphären Druck gesättigtes Wasser, gegen solches Wasser, welches seinen Kohlensäuregehalt teilweise verloren hatte, gegen unter gewöhnlichem Drucke mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, gegen Wasser, welches durch längeres Stehen an der Luft Kohlensäure angezogen haben konnte, wobei in allen Fällen nicht die geringste Bläuung des Lackmuspapieres eintrat, den Schlufs, dafs Kohlensäure kein Carbonat erzeuge, und dafs deshalb die Benutzung von ausgekochtem Wasser für die Prüfung des Kalium jodatum überflüssig sei.

Selbstverständlich kann man aus dem Ausbleiben der Bläuung von rotem Lackmuspapier bei Benutzung von kohlensäurehaltigem Wasser nicht den Schlufs ziehen, dafs dieses aus dem Jodkalium nicht Carbonat erzeuge. Dafs dieses letztere aber der Fall ist, kann man leicht in der Weise erkennen, dafs man die Lösungen von reinem Jodkalium in kohlensäurehaltigem Wasser eindunstet und den trockenen Rückstand auf befeuchtetes rotes Lackmuspapier streut, es tritt sofort intensive Bläuung desselben ein. Auch wenn man reines Jodkalium auf mit kohlensäurehaltigem Wasser befeuchtetes rotes Lackmuspapier längere Zeit einwirken läfst, erhält man schliefslich eine schwache Bläuung desselben.

Die Zersetzung des Jodkaliums durch Kohlensäure ist aber deshalb für die Prüfung auf Alkali ohne Einflufs, weil die Pharmakopöe nur die sofort eintretende Blaufärbung von rotem Lackmuspapier verbietet.

Im übrigen stimmen die Vff. WEPPEN und LÜDERS bezüglich des Gehaltes des käuflichen Jodkaliums an Carbonat bei, da in mehreren ihnen vorliegenden Sorten Jodkalium alle, mit Ausnahme der von den genannten Autoren gütigst übersandten Probe, einzelne Partieen sich carbonathaltig, andere carbonatfrei erwiesen.

Zum Schlufs machen die Vff. noch darauf aufmerksam, dafs die Zersetzung des Jodkaliums durch hohlensäurehaltiges Wasser auch von Bedeutung ist für die Prüfung der künstlichen Mineralwässer auf einen Gehalt an salpetrigsauren Salzen.

Aus der Anwesenheit der letzteren in einem Mineralwasser pflegt man den Schlufs zu ziehen, dafs zur Darstellung unreines, weil Produkte fermentativer Prozesse enthaltendes Wasser benutzt wurde. Zur Prüfung auf salpetrige Säure im Trinkwasser dient fast ausschliefslich die Eigenschaft der salpetrigen Säure, aus Jodkalium Jod zu eliminieren, weshalb man das zu untersuchende Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Jodkaliumlösung versetzt. Nach Kenntnis der Zersetzung, welche Jodkalium durch Kohlensäure erfährt, mufs dieser Prüfungsmodus durch einen anderen ersetzt werden. Es empfiehlt sich die Anwendung des salzsauren Phenylendiamins, welches durch intensive gelbe Färbung bekanntlich sehr geringe Spuren der salpetrigen Säure anzeigt. Die Einwirkung von Kohlensäure auf die Salze verschiedener Säuren wird Gegenstand weiterer Studien sein. (Pharm. Centralh. **27.** 215—18. Braunschweig.)

O. Wachsmuth, *Schnelle Prüfung von Mischungen aus Zinn und Blei.* Die Garnitur von Syphons ist gewöhnlich aus Zinn und Blei zusammengesetzt; die geringe Menge Antimon (2—5 p. c.), welche mit in dieselbe hineingeht, beeinflufst das spezifische Gewicht der Legierung, welches für die hier empfohlene Prüfung als Grundlage dient, nur unwesentlich. Vf. hat eine grofse Anzahl Dichtigkeitsbestimmungen mit ad hoc bereiteten Mischungen aus Zinn und Blei gewöhnlicher Beschaffenheit ausgeführt. Ein Block Banka-

zinn zeigte im Mittel aus neun Bestimmungen das spezifische Gewicht 7,299. Das Walzen war ohne Einflufs auf die Dichtigkeit.

Dieses Zinn wurde in einem bedeckten Porzellantiegel mit den in der nachstehenden Tabelle angeführten Mengen Blei zusammengeschmolzen; die ganze Mischung wurde ohne Agitieren und ohne Entfernung des Metallschwammes in eine Kuvette aus Porzellan gegossen. Der erhaltene Barren wurde in drei Stücke zerschlagen und dieselbe Operation, die Schmelzpunktbestimmung, zwei- bis viermal wiederholt, um schliefslich ein Mittel aus neun bis fünfzehn Bestimmungen zu erhalten. Auf diese Weise wurden 120—130 Proben behandelt; die Bestimmung der Dichtigkeit erfolgte mehr als 240 Mal.

Tabelle über die Dichtigkeit und das spezifische Gewicht von Zinnbleilegierungen.

Zinn	Blei	Dichte	Schmelzpunkt
100		7,30	210° C.
95	5	7,43	204
90	10	7,57	198
85	15	7,72	192
80	20	7,87	186
75	25	8,03	180
70	30	8,19	174
65	35	8,36	174
60	40	8,53	175
55	45	8,71	175
50	50	8,89	176
45	55	9,08	176
40	60	9,28	176
35	65	9,49	194
30	70	9,71	212
25	75	9,94	234
20	80	10,18	238
15	85	10,44	
10	90	10,72	
5	95	11,04	
—	100	11,39	

Die in der Tabelle angeführten, durch 10 teilbaren Verhältnisse sind experimentell bestätigt, die durch 5 teilbaren berechnet worden. Von den erhaltenen Resultaten wurde das Mittel der höchsten erhaltenen Werte genommen; der Unterschied unter den erhaltenen Resultaten derselben Mischung war manchmal ansehnlich, ohne indessen die Zahl 0,08 zu übersteigen.

Zu bemerken ist, dafs die vorstehenden Zahlen das wirkliche spezifische Gewicht der Mischungen nicht vollkommen repräsentieren, dafs aber die Tabelle im ganzen Daten an die Hand giebt, welche den Wert einer Syphongarnitur in einer für die Praxis genügenden Form ermöglichen. Handelt es sich um eine genaue Ermittelung des Bleigehaltes, so ist eine vollständige Analyse unerläfslich.

Für die Bestimmung der Dichte empfehlen sich folgende praktische Handgriffe:

An einer bis auf 1 cg empfindliche Wage ersetzt man eine der Schalen durch einen Haken aus Messing oder Kupfer, an welchem man ein Pferdehaar befestigt. Die Wage mufs im Gleichgewichte bleiben. Anderenteils schmilzt man eine Syphongarnitur, das Zinn allein, und giefst das geschmolzene Metall unter Abstreichen des Schaumes auf einen in etwas geneigter Lage befindlichen Teller. Man zerschlägt die erhaltene Platte in zwei oder drei Stücke für zwei bis drei Proben und befestigt ein Stück nach vorheriger sorgfältiger Reinigung an dem Pferdehaar, worauf man das Gewicht desselben bestimmt. Endlich wird das Gewicht der Probe während des Eintauchens in destilliertes Wasser ermittelt. Die Berechnung ist die gewöhnliche. (Journ. de Pharm. d'Anvers. April 1886; Ztschr. f. Mineralw.-Fabr. **3.** 66—68.)

8. Technische Chemie.

J. W. Kynaston, *Verarbeitung der Sodarückstände auf Schwefel und Calciumsulfit.* Die Rückstände werden mit einer Lösung von Magnesiumchlorid von etwa 1,200—1,225 spez. Gewicht behandelt, und zwar setzt man auf 1 Äq. Calciumsulfit der Rückstände 1,5 Äq. Magnesiumchlorid zu:

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O = H_2S + CaCl_2 + MgH_2O_2.$$

Etwa überschüssiges Magnesiumchlorid bleibt unverändert. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird abgeleitet und im späteren Verlaufe der Arbeit verwertet. Das verbleibende Gemisch, welches gleiche Teile Calciumchlorid und Magnesiumhydrat, sowie das überschüssige Magnesiumchlorid und etwas Calciumcarbonat enthält, wird filtriert, um die groben Bestandteile auszuscheiden. In die filtrierte Lösung wird gasförmige schweflige Säure eingeleitet, welche etwa durch Verbrennen von Pyriten oder aus Schwefelwasserstoff erzeugt werden kann. Die Säure wird gelöst und hierdurch das Calciumchlorid in Sulfit übergeführt. Das Magnesiumhydrat geht dabei in Chlorid über:

$$CaCl_2 + Mg(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + MgCl_2 + H_2O.$$

Nach vollendeter Zersetzung des Calciumchlorides wird weitere schweflige Säure eingeleitet, bis auch das Calciumcarbonat in das Sulfit übergeführt ist, wobei natürlich Kohlensäure frei wird. Das Endprodukt besteht also aus unlöslichem Calciumsulfit, welches rasch zu Boden sinkt, und einer darüber stehenden Lösung von Magnesiumchlorid, welche letztere nach gehöriger Konzentration zur Zersetzung einer weiteren Menge der Rückstände benutzt wird.

Das Calciumsulfit wird sorgfältig gewaschen, um den letzten Rest von Magnesiumchlorid daraus zu entfernen, dann mit Wasser angerührt und nun der vordem gewonnene Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei kommt jedoch nur soviel Calciumsulfit zur Verwendung, dafs die in demselben enthaltene Menge an Schwefel halb so grofs ist, wie die im Schwefelwasserstoffe.

Gleichzeitig mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes wird auf dem Boden des Gefäfses flüssige Salzsäure eingeführt und der Zuflufs derart geregelt, dafs auf je 2 Äq. Schwefelwasserstoff 2 Äq. Chlorwasserstoff kommen. Die Salzsäure kann auch in Gasform und gleich mit dem Schwefelwasserstoffgase in gleichen Mengenverhältnissen vermischt, in das Sulfitgemisch eingeleitet werden. In beiden Fällen findet das Ausscheiden des Schwefels nach folgender Gleichung statt:

$$CaSO_3 + 2H_2S + 2HCl = CaCl_2 + 3S + 3H_2O.$$

Da schweflige Säure nur dann frei wird, wenn sie mit Schwefelwasserstoff zusammentrifft, so wird angeblich die Bildung der Thionsäuren verhindert. Gerade die gleichzeitige Entstehung dieser Säuren soll aber daran Schuld gewesen sein, dafs alle bisherigen Versuche, durch Zersetzen von Schwefelwasserstoffgas mittels schwefliger Säure sämtlichen Schwefel zu gewinnen, zu keinem erfolgreichen Ziele geführt haben. Der Rest des Calciumsulfits wird durch geeignete Behandlung mit schwefliger Säure in Disulfit übergeführt. (D. P. Pol. Journ. **260.** 232—33.)

P. Guyot, *Über die Aufschliefsung des römischen Alunits.* Bezugnehmend auf die Arbeit von C. Schwarz über den gleichen Gegenstand (Chem. Ind. **8.** 50) teilt Vf. die Resultate eigener Versuche über die zweckmäfsigsten Bedingungen zur Verarbeitung des Alunits mit. Bekanntlich besteht der Alunit aus Alaun, basischem Aluminiumsulfat und ungebundener Thonerde. Durch Kalcinieren wird die Thonerde löslich in Säuren, jedoch nur bis zu einer bestimmten Temperaturgrenze, über welche erhitzt, sie alsdann immer mehr unlöslich wird, während das basische Aluminiumsulfat einer höheren Temperatur bedarf, um löslich zu werden. Will man daher alle ungebundene Thonerde aus dem Alunit gewinnen, so mufs eine mäfsig hohe Temperatur innegehalten werden; man verliert aber alsdann andererseits von den anderen Komponenten des Alunits, die eben, um löslich zu werden, einer noch gröfseren Erhitzung bedürfen. Der zu den Versuchen angewendete Alunit hatte folgende Zusammensetzung:

	p. c.
Kaliumsulfat	14
Aluminiumsulfat (in Verbindung mit Kaliumsulfat) . .	26,55
Ungebundenes Aluminiumsulfat	6,56
Freie Thonerde (wasserfrei)	18,58
Wasser	11,90
Eisenoxyd	0,80
Kieselsäure etc.	21,61

In nächstfolgender Tabelle sind die analytischen Daten für die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen kalcinierten Alunits enthalten. Die vier Versuche wurden mit 100 Tons Material angestellt, in jedem Versuche wurden 625 kg der Kalcination unterworfen.

Temperatur	600°	700°	800°	900°
Dauer des Kalcinierens . . .	$5^1/_4$ St.	3 St.	3 St.	$1^3/_4$ St.
Verlust während des Kalcinierens .	16,87 p. c.	16,82 p. c.	19,06 p. c.	19,96 p. c.

Zusammensetzung des kalcinierten Alunits.

	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
1. Kaliumsulfat löslich	7,64	8,50	15,80	12,00
2. Schwefelsäureanhydrid (aus dem löslichen Aluminiumsulfat)	8,00	7,92	11,10	11,62
3. Wasserfr. Thonerde (berechnet aus der Menge löslichen Kaliumsulfates)	4,49	4,99	8,85	7,04
4. Sonstige Thonerde, säurelöslich . . .	23,00	20,16	24,00	23,00
5. Kaliumsulfat, unlöslich	7,56	7,02	1,80	4,28
6. Aluminiumsulfat, unlöslich	14,84	14,99	3,52	8,30
7. Thonerde, unlöslich, in Säuren . . .	—	3,60	—	—
8. Eisenoxyd	1,00	1,00	1,00	1,00
9. Kieselsäure etc.	33,47	31,82	34,73	32,76

Die beste Temperatur für die Kalcination liegt also zwischen 800 und 900°.

Vf. hat ferner Versuche angestellt über die am vorteilhaftesten zum Lösen der Thonerde anzuwendende Menge Schwefelsäure. Das angewandte Mineral gebrauchte pro 1 t 800 kg Säure (52—53° B.); es wurden in vier Versuchen auf 8000 kg kalcinierten Alunits 7, 8, 8,8 und 9,8 t Schwefelsäure von 52° B. genommen; die Ausführung geschah derart, dafs zunächst die Säuren in den Ofen gegeben und dann auf 30° B. verdünnt wurden, worauf das pulverförmige Kalcinierungsprodukt unter Umrühren der Säure in mehreren Portionen eingetragen wurde; die Temperatur war 80—90° C. Die Säure wurde zwei Stunden einwirken gelassen und alsdann auf 38° B. durch Eindampfen konzentriert und das Kaliumsulfat zugegeben. Die ganze Operation dauert etwa zehn Stunden; man läfst dreizehn Stunden stehen und zieht die klare Flüssigkeit, welche 41—42° B. haben soll, ab. Den Schlamm versetzt man mit soviel Mutterlauge, dafs man eine Flüssigkeit von 24° B. erhält. Diese giebt man zu der zuerst gewonnenen Alaunlösung, läfst einen Tag abkühlen und entfernt den ausgeschiedenen Alaun behufs weiterer Reinigung. Die noch verbleibenden schlammigen Rückstände werden noch mehrmals ausgelaugt.

Das zu den in der folgenden Tabelle verzeichneten Versuchen angewandte rohe Mineral enthielt 12,5 p. c. Kaliumsulfat; beim Kalcinieren verlor es 22 p. c. an Gewicht, davon 9,88 p. c. Schwefelsäure; das kalcinierte Mineral bestand aus:

Kaliumsulfat, löslich	13,93 p. c.
Schwefeltrioxyd, in dem löslichen Aluminiumsulfat enthalten	9,20
Wasserfreie Thonerde, an Schwefelsäure gebunden . .	3,94
Ungebundene wasserfreie Thonerde	23,06
Eisenoxyd	0,60
Nicht durch das Kalcinieren verändertes Mineral . .	8,23
Kieselsäure etc.	41,04

Angewandt wurden 8 t kalciniertes Mineral und 2,7 t Kaliumsulfat. Es wurden erhalten bei Anwendung von

	Schwefelsäure 52° B.			
	7 t	8 t	8,8 t	9,8 t
1. Handelsware (—2 p. c. Feuchtigkeit)	2,632	5,285	9,552	10,670
2. Handelsware (—2 p. c. Feuchtigkeit)	0,647	1,157	2,124	2,240
3. Handelsware (—15 p. c. bestehend aus Verunreinig. und Verlust beim Reinigen)	3,523	2,348	4,304	4,483
4. Alaun aus dem Schlamm der 2. Operation (—18 p. c.) für Verunreinig. und Verlust)	0,779	0,820	1,132	1,121
5. Alaun aus der Mutterlauge (—15 p. c. für Verunreinigungen und Verlust)	0,449	0,447	0,450	0,449
Totalgewinn an Alaun	8,030	10,057	17,562	18,963
Menge Alaun pro 1 t kalciniertes Mineral	1,003	1,257	2,195	2,3704

Der Rückstand bestand in Prozenten des kalcinierten Minerales aus:

	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Nicht angegriffene Thonerde (Al_2O_3) .	15	10	5	3
Kaliumsulfat, unlöslich	2,35	2,20	2	2,01

Vf. knüpft hieran mehrere Berechnungen für die am vorteilhaftesten zum Aufschliefsen des Alunits anzuwendenden Mengen Säure und bespricht schliefslich die Kosten der Aufschliefsung des Alunits, die Verwertung der in den Mutterlaugen verbleibenden überschüssig angewandten Säure etc. (Chem. N. **53.** 27; Chem. Ind. **9.** 75—76.)

Thomas Turner, *Einflufs des Siliciums auf die Eigenschaften des Gufseisens.* III. Teil. (Journ. Chem. Soc. **49.** 130—49; C.-Bl. 1886. 174.)

A. Petermann, *Die Quantität des in 100 kg Rüben enthaltenen Saftes* und

H. Pellet, *Über die Menge des in der Rübe enthaltenen Saftes.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. **4.** 32; Scheibl. N. Z. **16.** 170—76.)

C. Schultze, *Die Bezahlung der Rüben nach ihrem Zuckergehalte in der Vereinszuckerfabrik Querfurt, Rödiger & Co.* (Scheibl. N. Z. **16.** 221—46.)

C. Scheibler, *Das Pseudo-Saccharin (Dr. Fahlberg's Saccharin), ein neuer Süfsstoff, und der Verein für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches.* (Scheibl. N. Z. **16.** 209—213.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Butterprüfung, von H. Hager. Die Reichert-Meissl'sche Methode der Butterprüfung beruht, wie bekannt, auf der Bestimmung der flüchtigen Säuren des Butterfettes, welche man ausführt, indem man geschmolzenes, filtriertes Butterfett verseift, mit Säure zersetzt und die überdestillierten Fettsäuren mit Zehntelnormallauge titriert. Die Methode giebt, nach einer festgesetzten Norm ausgeführt, durchaus zuverlässige Resultate. Sie ist dabei weit einfacher und rascher auszuführen, als die ältere Butterprüfung nach Hehner.

Die Ausführung, wie sie sich in des Vf's. Laboratorium bewährt hat, geschieht nach folgender Weise: 5 g geschmolzenes und filtriertes Butterfett (das am schnellsten erhalten wird, indem man die Butter im Wasserbade schmilzt, absetzen läfst und den fast klaren Teil durch ein Filter giefst; die Vorrichtung dazu setzt man zweckmäfsig in einen auf 100° C. erhitzten Trockenschrank) werden mit 50 ccm 80 prozent. Weingeist und 2 g festem Ätzkali verseift. Da der Alkohol dazu rein sein mufs, empfiehlt es sich, ihn aus 80 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm Wasser herzustellen. Die Verseifung geschieht am schnellsten in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren. Unterläfst man dies, so kann es vorkommen, dafs sich das Butterfett infolge Verdampfung von Alkohol mit der dann mehr wässerigen Flüssigkeit

bedeutend schwerer verseift. Nach erfolgter Verseifung verjagt man den Alkohol vollends, bis die leimartige Seife beim Umrühren nicht mehr aufschäumt. Diese wird nun in ca. 90 ccm Wasser gelöst, in einen etwa 500 ccm fassenden Kolben gebracht und mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (4 ccm H_2SO_4 auf 40 ccm H_2O) zersetzt.

Man unterwirft nun den Inhalt des Kolbens der Destillation. Der Kolben selbst wird, um ein mögliches Überspritzen zu vermeiden, schief gelegt, auch kann aufserdem noch ein Kugelrohr angebracht werden.

Dabei darf nicht versäumt werden, einige kleine Bimssteinstückchen mit in den Kolben zu thun, um ein ruhiges Sieden der Flüssigkeit zu bewirken. Nachdem ungefähr 100—120 ccm überdestilliert sind, unterbricht man die Destillation, filtriert sofort durch ein angenäfstes Filter, wäscht mit Wasser nach und titriert mit Zehntelnormalkalilauge unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn als Indikator.

Die Titration des ganzen Destillates ist jedenfalls vorteilhafter, als nur einen aliquoten Teil der abfiltrierten Flüssigkeit, um das Auswaschen zu ersparen, zu titrieren, um so mehr, als dasselbe sehr rasch filtriert, und man dadurch das Abmessen oder Abwiegen erspart.

Nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten von Butteruntersuchungen schwankt die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter Zehntelnormallauge von 26—31. Eine Butter, welche demnach weniger als 26 ccm verbraucht, müfste beanstandet werden, da die Verfälschungsmittel derselben weit weniger verbrauchen.

Beispielsweise erfordert:

	Zehntelnormallauge
Kokosnufsfett	7,40 ccm
Oleomargarinbutter . . .	1,90 „
Schweinefett	0,60 „
Nierenfett	0,50 „
Rüböl	0,50 „.

(Pharm. Centralh. **27.** 61.)

Inhalt: Aston, E. A., und Sp. U. Pickering, Doppelsulfate 467. — Beckurts, H., und W. Freytag, Prüfung von Jodkalium 490. — Berthelot und André, Bildung der Oxalsäure bei der Vegetation 473. — Cavazzi, A., Antimoniate des Wismuts 468. — Claassen, E., Extraktion von Vanadium aus Magnetit 468. — Ditte, A., Einwirkung der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze 468. — Ewald, G. A., und J. Boas, Verdauung 483. — Geissler, E., Wasseruntersuchung 487. — Guyot, P., Aufschliefsung des römischen Alunits 493. — Hager, H., Hopeinreaktionen 472; Butterprüfung 495. — Haushofer, K., Mikrosk. Analyse 488. — Hautefeuille, P., und J. Margottet, Verb. der Phosphorsäure mit Titansäure 468. — Horbaczewsky, J., u. F. Kanera, Ausscheidung der Harnsäure 483. — Joly, A., Zersetzungsprod. der Unterphosphorsäure 467. — Kissling, R., Volumgewicht der Schwefelsäure 465. — Krüger, H., Wirkung des Cocaïns 486. — Kühne, W., Albumosen u. Peptone 482. — Kynaston, J. W., Verarbeitung der Sodarückstände 493. — Landwehr, H. A., Entstehung der freien Salzsäure des Magensaftes 484. — Lecoq de Boisbaudran, Holmin 467; Dysprosium 467. — Leone, Mikroorganismen im Trinkwasser 486. — Lieben, A., und S. Zeisel, Kondensationsprod. der Aldehyde 468. — Möller, G., Bestimm. von Schwefel im Eisen 489. — Moreau und Miquel, Gehalt der Seeluft an Mikroorganismen 486. — Pahl, Fr., Jodol 486. — Pellet, H., Menge des Rübensaftes 495. — Petermann, A., Menge des Rübensaftes 495. — Pollitzer, S., Nährwert von Verdauungsprodukten des Eiweifs 481. — Raske, K., Zur chemischen Kenntnis des Embryo 480. — Roozeboom, W. H. B., Löslichkeit von Stickstoffoxyd 466; Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid 467. — Scheibler, C., Pseudosaccharin 495. — Schnell, A., Nitromethylsalicylaldehyd 469. — Schultze, C., Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalte 495. — Schulz, O., Benzenylazoxime 471. — Seegen, J., Zucker im Blute 479. — Stern, H., Bildungsstätte von Gallenfarbstoff 481. — Stephan, R., Amidosäuren 470. — Streng, A., Mikroskop.-chem. Reaktion auf Natrium 488; Best. von Kobalt und Nickel 488. — Turner, Th., Einfl. des Siliciums auf Gufseisen 495. — Vant'Hoff, J. H., Dissociation des Hydrats $HBr.2H_2O$ 466. — Wachsmuth, O., Prüfung von Mischungen von Zinn und Blei 491. — Wilsing, H., Best. der Schwefelsäure 490. — Zuntz, N., Nährwert d. Fleischpeptone 481.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Juli 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Eduard Linnemann, *Austrium, ein neues metallisches Element.* Bei einer Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal, welche der Vf. gemeinschaftlich mit Wenzel seit mehreren Jahren vorgenommen, hatte er Gelegenheit, die Gegenwart eines neuen Metalles festzustellen, welches er mit dem obigen Namen bezeichnet.

Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher in saurer Lösung mittels Oxalsäure ca. 8 p. c., beim successiven Abstumpfen der von der Hauptmenge des Eisens durch Entfernen desselben als Ferrooxalat befreiten sauren Lösung mit Ammon und schliefslichem Behandeln mit oxalsaurem Ammon, ca. noch 16 p. c. seltene Erden liefert, giebt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der im wesentlichen aus Pb, Cu, Sn und As besteht. Das möglichst neutralisierte oder mit Natriumacetat versetzte Filtrat, neuerdings mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder auch durch Schwefelammon gefällt, bis zur Zerstörung des Schwefelammons stehen gelassen und den Niederschlag immer in neutraler essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, ergiebt jedoch Niederschläge, die zunächst Cu, Pb, Zn, Cd, Tl, Fe, Ca, Mg, Aus (Austrium) und etwas Thonerde enthalten, welche Metalle im Funkenspektrum der wässerigen Chloridlösung nachgewiesen wurden.

Als diese Schwefelmetalle in heifser Salzsäure gelöst, eingedampft und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen wurden, liefsen sie eine wenn auch nur äufserst geringe Menge spektralreines „Thalliumchlorid“ zurück.

Um das Austrium von den obigen Metallen zu trennen, versetzt man die Chloride mit einem Überschusse an Ätznatron, filtriert ab, fällt in gelinder Wärme mit etwas Schwefelnatrium, filtriert die Schwefelmetalle ab, worauf das Austrium in Lösung bleibt. Läfst man diese Lösung bis zur Umwandlung in Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Teil des Austriums gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Teil bleibt in der Lösung. Eine Minimalmenge auf diese Art ausgeschiedenen Austriums wurde zufälliger Weise spektralrein erhalten. Das Funkenspektrum der Chloridlösung ergab aufser der Natriumlinie (D = 100 in des Vf's. Skala) nur die zwei für das Austriumspektrum so charakteristischen Linien im violetten Teile des Spektrums, welche bei 183 und 196 jener Skala liegen, und von welchen die bei 183 liegende Linie die Hauptlinie des Austriums ist. Das in der kalischen Lösung zurückgebliebene Austrium wird nach schwachem Übersättigen mit Essigsäure, gänzlichem Verdampfen und Aufnehmen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zur Fällung gebracht. Die Fällung ist jedoch unvollständig, so dafs wiederholt nach Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt werden mufs. Aufserdem enthält dieser Niederschlag stets neben Austrium Spuren von Cu, Pb und namentlich Zn, so dafs die trennenden Operationen jedenfalls wiederholt werden müfsten.

Vf. hat das Verhalten des Austriums gegen Reagenzien seither nur an Mischungen

des neuen Elementes mit beträchtlichen Mengen anderer Grundstoffe kennen gelernt und unterläfst es deshalb, Näheres darüber anzugeben.

Am schwierigsten scheint das Austrium von Zink zu trennen zu sein. Es giebt ebenso wenig wie dieses Element ein Flammenspektrum beim Einführen seiner Verbindungen in die Bunsenflamme, dagegen giebt es, wie das Zink, im Funken der Chloridlösung ein ausgezeichnetes Linienspektrum.

Dieses Austriumspektrum zeigt, wie erwähnt, zwei violette Linien, von welchen die Hauptlinie Aus$_\alpha$ weniger, die zweite, Aus$_\beta$ etwas mehr brechbar als die Kaliumlinie ist. Diese beiden Linien konnten mittels des kleinen STEINHEIL'schen Spektralapparates ziemlich genau gemessen und die Wellenlängen mittels Kurve bestimmt werden. Danach zeigt Aus$_\alpha$, $\lambda = 4165$, Aus$_\beta$, $\lambda = 4030$, welche Bestimmungen auf die drei ersten Stellen genau sein dürften. Die Spectraltabellen der Metalle zeigen, dafs diese Linien keinem der bis jetzt bekannten Elemente angehören.

So weist A. J. ANGSTRÖM'S Atlas des normalen Sonnenspektrums in der Partie um Aus$_\alpha$ ($\lambda = 4165$) nur Eisen und Titanlinien auf. Allein diese zwei Metalle müssen zur Erklärung der beobachteten Linien ausgeschlossen werden, zumal das Titan, welches allerdings im Orthit vorkommt, doch in ganz anderer Weise als das Austrium abgeschieden wurde, und dessen Chlorid im Funkenspektrum diese Linien nicht zeigt. Dagegen finden sich in ANGSTRÖM'S Atlas in der erwähnten Partie des Sonnenspektrums drei nicht identifizierte Sonnenlinien vor, nämlich $\lambda = 4155,6$, $\lambda = 4160,8$ und $\lambda = 4164,7$, von welchen man die letztere als mit Aus$_\alpha$ $\lambda = 4165$ koinzidierend annehmen möchte. (Aus dem Nachlasse des am 24. April verstorbenen Verfassers von F. LIPPICH an die Wiener Akademie gesandt; Monatsh. **7.** 121—23.)

W. H. Bakhuis-Roozeboom, *Die Dissociation flüssiger Verbindungen und das Gesetz von Debray und Wiedemann.* (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **4.** 355—60.)

W. H. Bakhuis-Roozeboom, *Dissociation der Verbindung $NH_4Br\,3\,NH_3$ im festen und flüssigen Zustande.* Nachdem Vf. in der ersten Abhandlung eine Auseinandersetzung über den Stand der in der Überschrift angeführten Frage an der Hand der vorliegenden Litteratur gegeben hat, führt derselbe weitere Versuche an, welche er zur Klarlegung der Ansichten über die Dissociationserscheinungen ausgeführt hat. Vf. studierte zunächst die Erscheinungen, welche sich bei der Dissociation von Flüssigkeiten darbieten, welche sich in einen festen und gasförmigen Bestandteil zersetzen. Besonders geeignet für diese Untersuchungen ist der feste Körper NH_4BrNH_3 (A) und der nach TROOST bei 6°, nach dem Vf. bei 8,5° schmelzende NH_4Br3NH_3 (B.)

Wenn man das Bromammonium in Form eines Pulvers einem Strome von gasförmigem Ammoniak aussetzt, so verläuft die Absorption sehr langsam; wenn aber die Temperatur unter 5° gehalten wird, so verwandelt sich das Pulver in eine kohärente Masse der Verbindung A. Unter 5° erscheint eine farblose Flüssigkeit von einem wenig öligen Aussehen. Die Umwandlung der Masse A erfordert selbst für geringe Quantitäten viel Zeit. Am besten ist es, bei 0° zu arbeiten und eine U-förmige Röhre zu benutzen, in welche der Gasstrom eingeleitet wird. Die mit Ammoniak unter einem Drucke von 76 cm gesättigte Flüssigkeit stellt eine Verbindung dar, welche eine mit der Temperatur wechselnde Zusammensetzung besitzt.

Bei —10°	besitzt diese gesättigte Flüssigkeit	die Zusammensetzung	NH_4Br.	3,75	NH_3
— 5°	„	„	„	3,34	„
0°	„	„	„	2,96	„
2,5°	„	„	„	2,83	„
4°	„	„	„	2,75	„
5°	„	„	„	2,70	„

Die Dissociation der Doppelverbindung $NH_4Br + 3NH_3$ im festen Zustande ist eine ganz normale. Es wächst die Tension des Ammoniaks, sobald die Temperatur steigt. Sobald aber so viel Ammoniak entwichen ist, dafs die Verbindung NH_4BrNH_3 entsteht, bleibt die Spannung des Ammoniaks eine konstante; allmählich wird dieselbe dann wieder niedriger.

Beim Schmelzen der festen Verbindungen findet nur eine Änderung in der Richtung der Spannungskurve statt. Die Spannung wird kontinuierlich geringer bei Abnahme des Gehaltes an Ammoniak, wenn der Rückstand flüssig bleibt.

Sobald man die Temperaturen niedrig erhält, wird sich bei einer gewissen Grenze der Ammoniakabgabe die Verbindung A in festem Zustande abscheiden müssen. Vermischt man B mit A in einem gewissen Verhältnisse, so liegt der Schmelzpunkt niedriger, als von B allein; die dabei entstehende Flüssigkeit kann man als eine Lösung von B in A

betrachten, welche beim Abkühlen Krystalle von B absetzt, bis die Lösung eine Zusammensetzung besitzt, welche der Formel $NH_4Br + 2{,}63 NH_3$ entspricht. In diesem Zustande besitzt die Flüssigkeit das Minimum des Schmelzpunktes und erstarrt bei 6,6°. Sinkt aber der Ammoniakgehalt unter eine gewisse Grenze, so findet ein Steigen des Schmelzpunktes statt; die geschmolzene Masse kann jetzt als eine Lösung der Verbindung A in B angesehen werden, denn es scheiden sich bei der Löslichkeitsgrenze nun Krystalle von A aus. Diese gesättigte Lösung enthält um so weniger Ammoniak, je höher die Temperatur ist, wie dies nachstehende Tabelle zeigt:

Bei —10°	ist die Zusammensetzung	NH_4Br.	2,76	NH_3
— 5°	„	„	2,72	„
0°	„	„	2,68	„
5°	„	„	2,64	„
6,6°	„	„	2,63	„
10°	„	„	2,59	„
15°	„	„	2,55	„
20°	„	„	2,50	„
25°	„	„	2,45	„ .

Die Schmelzpunkte der Verbindungen mit verschiedenem Ammoniakgehalte liegen bei nachstehenden Temperaturen:

Es schmilzt:

NH_4Br	3	NH_3	bei 8,7°
„	2,95	„	bei 8,6°
„	2,90	„	bei 8,4°
„	2,85	„	bei 8,2°
„	2,80	„	bei 8,0°
„	2,75	„	bei 7,7°
„	2,70	„	bei 7,3°
„	2,65	„	bei 6,9°
„	2,63	„	bei 6,6°
„	2,63	„	bei 6,6°.

Aus seinen weiteren Versuchen zieht Vf. den Schlufs, dafs die wechselnde Spannung eines Gases über einer Flüssigkeit davon abhängig ist, ob die letztere bei wechselnder Zusammensetzung homogen bleibt. Wenn aber die sich zersetzende Verbindung und der nicht gasförmige Bestandteil sich nicht homogen vermischen können, wird die Spannung eine konstante. Nach den gemachten Beobachtungen scheint es, als ob in den bei der Untersuchung angewendeten Flüssigkeiten das Ammoniak ganz gleichartig gebunden war, und dafs sich die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen erst beim Festwerden bilden. (Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **4**. 361—78.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Karl Bikfalvi *Darstellung der Häminkrystalle mittels Brom- und Jodsalzen. Brom- und Jodhämatin.* Nach unseren bisherigen Kenntnissen ist das Hämin nichts anderes, als die Verbindung des sauren Hämatins mit Chlor. Der Vf. hat Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob das Hämatin auch mit anderen Elementen eine chemische Verbindung einzugehen vermag. Dabei ist er zu folgenden Resultaten gekommen. Chlorfreies Blut giebt bei der Erwärmung mit Eisessig allein Häminkrystalle nicht. Giebt man aber NaCl, NaBr, KBr, NH_4Br, NaJ oder KJ zum chlorfreien Blute, so entstehen bei Erwärmung mit Eisessig den Chlorhämatinkrystallen ähnliche Krystalle. Bei gleichzeitigem Zusatze von Chlor-, Brom- und Jodsalzen zum chlorfreien Blute bekommt man ebenfalls Krystalle. Mit NaFl und anderen Fluorsalzen ist die Darstellung von Häminkrystallen infolge der Unlöslichkeit dieser Salze in Eisessig unmöglich. (Med. C.-Bl. **24**. 289—91.)

Josef Böhm, *Der Kreislauf der Säfte bei Tieren und Pflanzen.* Vortrag, gehalten im Vereine zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien. (Separatabdr.)

W. Leube, *Über die alkalische Harngärung.* Von den im faulenden Urin sich vorfindenden Pilzen bewirken nur einzelne die Zersetzung des Harns. Die Fähigkeit der Harnstoffzersetzung kommt auch den in alkalisch gärendem Urin nicht vorkommenden Pilzen, spez. in der Luft sich vorfindenden Keimen zu. Es geht nicht an, Gärung des

Urins- und Fäulnis zu identifizieren, weil Pilze, welche die stärksten Fäulniserscheinungen hervorbringen, sich bezüglich der Harnstoffzersetzung als unwirksam erwiesen. (Sitzungsberichte d. phys.-med. Soc. Erlangen 17. Hft.; Deutsch-med. Ztg. **7.** 380.)

W. Leube u. **E. Graser,** *Über die Harnstoff zersetzenden Pilze im Urin.* (Sitzungsberichte d. phys.-med. Societät Erlangen 17. Hft.; Deutsch-med. Ztg. **7.** 380.)

Josef Böhm, *Die Nährstoffe der Pflanzen.* Vortrag, mit Demonstrationen, gehalten im Verein zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien. (Separatabdr.)

Berthelot und **André,** *Beobachtungen über die relative Menge und die Bestimmung des Ammoniaks im Boden.* Die Versuche auf der Versuchsstation zu Meudon über die Vegetation und Bildung der stickstoffhaltigen Verbindungen in den Pflanzen und im Boden haben Gelegenheit zu verschiedenen Beobachtungen über die Bestimmung des Ammoniaks und der Amidoverbindungen gegeben, worüber die Vff. kurz berichten.

Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte nach der Schlösing'schen Methode; ein bestimmtes Gewicht des Bodens wurde mit konzentrierter Natronlauge in der Wärme, oder besser in der Kälte mit titrierter Schwefelsäure behandelt, deren Verminderung man nach 24 oder 48 Stunden bestimmte. Die Resultate wurden auf bei 100° getrocknete Erde berechnet. Trocknet man den Boden vorher aus, so verliert man dabei eine gewisse Menge Ammoniak, welche von der Dauer des Trocknens und von der chemischen Konstitution des Bodens abhängt und mitunter die Hälfte, ja sogar $^3/_4$ und mehr des gesamten Ammoniaks beträgt.

Die folgenden Zahlen beziehen sich auf 1 kg getrockneten Boden. Es wurden 25 bis 50 g in Arbeit genommen; die Fehlergrenze beträgt für dieses Gewicht etwa $^1/_{50}$ mg, also für 1 kg Erde $^1/_2$ mg.

Ammoniakalischer Stickstoff.

		g	Verlust
Gelber thoniger Sand	Getrocknet bei 100°	0,00198	0,00472
	Getrocknet im Vakuum in d. Kälte	0,00670	
Sand, bei 100° sterilisiert, im verschlossenen Gefäfse drei Monate lang aufbewahrt	Getrocknet bei 100°	0,00406	0,00304
	Getrocknet im kalten Vakuum	0,00710	
Sand, getrocknet bei 130°, dann befeuchtet, mit einem Zehntel frischem Sand gemischt und drei Monate an freier Luft gelassen	Getrocknet bei 100°	0,00713	0,00341
	Getrocknet im kalten Vakuum	0,01054	
Kaolin	Getrocknet bei 100°	0,00477	0,00270.
	Getrocknet im kalten Vakuum	0,00747	

Diese Beispiele zeigen, wie grofs der Verlust ist, den die Erde durch Trocknen bei 100° erleidet.

Aber nicht allein durch Trocknen bei 100°, sondern auch schon im kalten Vakuum können Verluste an Ammoniak eintreten. Dies ergiebt sich aus den folgenden Zahlen, welche sich wieder auf 1 kg getrocknete Erde beziehen.

		g	Verlust
Thoniger Sand mit 2,07 p. c. Wasser	Ohne irgend eine Behandlung	0,00720	0,0042
Thoniger Sand mit 2,07 p. c. Wasser	15 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet	0,00303	
Thoniger Sand mit 7,1 p. c. Wasser	Ohne Behandlung	0,00457	0,00062
	15 Stunden im kalten Vakuum	0,00395	
Kaolin mit 5,06 p. c. Wasser	Ohne Behandlung	0,00147	0,00016
	15 Stunden im trocknen Vakuum	0,00131	
Kaolin mit 6,06 p. c. Wasser	Ohne Behandlung	0,0060	0,0001
	15 Stunden im kalten Vakuum	0,0061	
Gartenerde mit 8,07 p. c. Wasser	Ohne Behandlung	0,0778	0,0123
	Trocknes Vakuum	0,0635	

Gartenerde mit 8,25 p. c. Wasser {Ohne Behandlung . . . . . 0,11825 / Trocknes Vakuum . . . . . 0,09155} 0,0267.

Hieraus ergiebt sich, daſs die Verluste besonders bei der Gartenerde beträchtlich sind, während sie beim Kaolin die Fehlergrenze nicht überschreiten; es folgt daraus, daſs man bei der Bestimmung des Ammoniaks die Erden, wie man bereits weiſs, nicht nur mit kalter Natronlauge behandeln muſs, sondern daſs man sie auch vorher nicht trocknen darf. Das Wasser muſs also an einer anderen Probe bestimmt werden.

Diese Beobachtungen führen ferner zu dem Schlusse, daſs die durch Regen oder Tau befeuchteten Boden während ihrer freiwilligen Austrocknung in Berührung mit Luft fortwährend Ammoniak verlieren. Sie besitzen also kein spezifisches Absorptionsvermögen gegenüber dem atmosphärischen Ammoniak, höchstens wird man annehmen können, daſs sich zwischen letzterem und dem des Bodens ein gewisses mobiles Gleichgewicht herstellt, ähnlich den Dissociationen.

Dies wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

Prüft man nun diejenige Bedingung, welche den Ammoniakverlust eines feuchten Bodens bewirkt, so läſst sich dieselbe nach den vor 14 Jahren von Berthelot ausgeführten thermochemischen Versuchen über die Wechselzersetzungen zwischen gelösten Ammoniaksalzen und alkalischen Carbonaten leicht präzisieren. Letztere verwandeln sich innerhalb der Flüssigkeiten alsbald vollständig oder nahezu vollständig in Ammoniumcarbonat. Dieselbe Umwandlung erleidet in der Kälte auch das Calciumcarbonat, sie beginnt sogleich, aber ihre Dauer hängt von den Bedingungen der Berührung ab. Hieraus folgt, daſs in jedem Boden, welcher Calciumcarbonat enthält, die Ammoniaksalze in Ammoniumcarbonat überzugehen streben. Da nun nach den Messungen von Berthelot das letztere Salz in seinen Lösungen teilweise zersetzt wird, so ergiebt sich, daſs fortwährend Ammoniak frei wird, welches sich in der Atmosphäre verbreitet.

Hierdurch erklärt sich der Ammoniakverlust eines Bodens, welcher zugleich Ammoniaksalze und Erdcarbonate enthält. Fehlen letztere, so tritt kein wahrnehmbarer Verlust ein, wodurch sich das für die Kaoline beobachtete Resultat erklärt. (C. r. **102**. 954 bis 956. [27.*] April.)

Th. Schlösing, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von Berthelot und André:* „Über die relative Menge und über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden." Der Vf. wendet sich besonders gegen die von den Genannten gezogenen Schluſsfolgerungen, daſs der befeuchtete Ackerboden kontinuierlich das Ammoniak der in ihm enthaltenen Ammoniaksalze in die Atmosphäre aushaucht. Nach seiner Überzeugung ist das Gegenteil richtig: Die feuchte oder trockne Ackererde ist im allgemeinen bestrebt, der Atmosphäre das Ammoniak zu entziehen. Ein trockner Erdboden wirkt so lange Ammoniak entziehend, bis die Spannung desselben der des atmosphärischen Ammoniaks gleichkommt; ein feuchter Boden übt diese Wirkung in noch höherem Maſse, weil das von ihm absorbierte Ammoniak sogleich in Nitrat umgewandelt wird und deshalb die Spannung des Ammoniaks innerhalb des Erdbodens stets niedriger bleibt, als die in der Atmosphäre, und zwar so lange, als die Feuchtigkeit anhält.

Berthelot stützt seine Annahme auf die Ammoniakverluste, welche verschiedene Bodenarten durch eine fünfstündige Austrocknung im Vakuum über Schwefelsäure erleiden. Abgesehen von den thonigen Sandböden und dem Kaolin, welche sozusagen keine organische Substanz enthalten, haben Berthelot und André nur zwei Ackererden untersucht, von denen die eine 77,8, die andere 118,25 mg ammoniakalischen Stickstoff im Kilogramm enthalten. Dies sind auſsergewöhnlich ammoniakreiche Erden. In der That resümiert Boussingault eine gröſsere Zahl von Ammoniakbestimmungen im Boden folgendermaſsen:

„Der Ammoniakgehalt von 1 kg Ackererde aus unseren Gegenden steigt nicht über 0,02 g."

Die Untersuchung des Vf's. selbst hat ihm Zahlen zwischen 5 und 20 mg geliefert. Bei einem solchen Gehalte besitzen die Böden stets eine sehr viel niedrigere Ammoniakspannung, als die atmosphärische Luft, und deshalb müssen sie auch die Fähigkeit besitzen, dieses Alkali der Atmosphäre zu entziehen. Die von Berthelot und André untersuchten Böden dagegen mögen reich genug an Ammoniak gewesen sein, damit die Spannung desselben der des atmosphärischen Ammoniaks gleich kommt, oder letztere sogar wohl übertrifft. Deshalb können sie in Berührung mit der Luft der letzteren nichts entziehen, sondern müssen im Gegenteil Verluste erleiden. Wenn sie dagegen im Vakuum über Schwefelsäure aufgestellt werden, so ist es evident, daſs sie nur Ammoniak abgeben können. Auch eine Ackererde von gewöhnlichem Ammoniakgehalte wird unter diesen Umständen verlieren, dagegen durchaus fähig sein, Ammoniak aus der freien Atmosphäre aufzunehmen. (C. r. **102**. 1001—3. [3.*] Mai.)

Berthelot und André, *Beobachtungen über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden. Antwort an Schlösing.* Der Zweck der vorstehenden ersten Mitteilung der Vff. war lediglich der, auf eine Fehlerquelle in der Ammoniakbestimmung des Bodens aufmerksam zu machen, welche bis jetzt unbeachtet geblieben ist. Was die von Schlösing in der vorstehenden Notiz aufgeworfene Frage über die Absorption des Ammoniaks durch den Boden betrifft, so sind die Vff. der Ansicht, daſs diese von dem Verhältnisse abhängt, welches zwischen der Spannung des Ammoniaks in den unteren Luftschichten und den oberflächlichen Bodenschichten existiert. Diese Ansicht stützt sich auf die durch Versuche bewiesene Thatsache, daſs die Ackererde fortwährend das Ammoniak der in ihr enthaltenen Ammoniaksalze in die Atmosphäre auszuhauchen strebt.

Infolge der wechselnden Spannungen zwischen Luft und Boden kann letzterer bald Ammoniak an die Luft abtreten, bald aus der Luft absorbieren; allein die natürlichen Bedingungen dieser Erscheinung sind zu wenig bekannt und zu mannigfaltig, um eine allgemeine Theorie daraus zu entwickeln; sie sind sehr viel verwickelter als die, welche Schlösing in Rechnung zieht und für geeignet hält, um den Austausch von Ammoniak zwischen einem homogenen Gasgemenge und einer reinen wässerigen Lösung zu erklären. —

Schlösing glaubt nachgewiesen zu haben, daſs der Boden im allgemeinen Ammoniak aus der Atmosphäre entlehnt. Die Vff. wollen seinen Versuchen nicht widersprechen, glauben aber, daſs durch dieselben jener Beweis nicht geliefert ist. Die einzige, dadurch festgestellte Thatsache ist die progressive Anreicherung einer trocknen Erde an Ammoniak, in Berührung mit feuchter Luft während der Monate August und September; während die feuchte Erde davon sehr wenig zurückhält. (Dunod, Beiträge zum Studium d. Ackererde 1885. 42 und 43). Allein die Versuche werfen kein Licht auf den Ursprung des Ammoniaks selbst und zwar aus folgenden Gründen.

Schlösing hat keine Angaben über die Menge der stickstoffhaltigen organischen Substanzen und der Nitrate gemacht, welche in den von ihm untersuchten Böden vorhanden waren. Er hat ferner nicht bewiesen, daſs das Ammoniak, welches sich während der Zeit, in welcher die fortgeschrittene Vegetation ihrem Ende entgegenging (Ende September), in seinen Böden anhäufte, ausschlieſslich aus der Atmosphäre, und nicht etwa aus den durch die Fermente des Bodens modifizierten stickstoffhaltigen Substanzen stammt.

Endlich hat er nicht nachgewiesen, daſs die in feuchtem Boden vorhandenen Nitrate aus der Atmosphäre ihren Ursprung genommen haben und nicht vielmehr durch Nitrifikation aus den Stickstoffverbindungen im Boden selbst entstanden sind etc. (C. r. **102**. 1089—91. [17.*] Mai.)

7. Analytische Chemie.

R. Engel, *Beobachtungen über die Anwendung des Orange 3 oder Methylorange als Indikator.* In der Benennung der Farbstoffe, welche gegenwärtig als Indikatoren benutzt werden, herrscht groſse Verwirrung; nicht nur, daſs ein und derselbe Körper verschiedene Namen hat, hat man auch denselben Namen verschiedenen Körpern erteilt. So heiſst z. B. das Orange 3, welches Kaliumdimethylanilindiazophenylsulfit ist, zugleich auch Helianthin, Tropäolin und Methylorange. Andererseits gilt der Name Orange 3 auch für einen neuen Farbstoff, welcher gegenwärtig von Poirrier dargestellt wird und in der Färberei das frühere Orange 3 vertritt. Das neue Orange 3 kann nicht als Indikator dienen; Stebbins (**81**. 363) hat denselben Namen einer gelben Substanz gegeben, welche Natrium-m-Nitrobenzolazo-β-Naphtoldisulfit ist. Endlich verwechselt man auch häufig das Orange 3 und das Tropäolin 00, welches Kaliumdiphenylamidoazobenzolsulfit ist. In der That kann dieser Körper als Reagens dienen. Er ist von Witt entdeckt und von Miller als Reagens empfohlen. Hieraus ergiebt sich, daſs die Farbenfabrikanten unter dem Namen Orange 3 bald eine Substanz liefern, welche nicht als Reagens benutzt werden kann, bald das alte Orange 3, bald das Tropäolin 00. So bedienen sich denn auch die Chemiker häufig des letzteren und glauben, Orange 3 zu haben. Um jede Konfusion zu vermeiden, bezeichnet der Vf. in dieser Mitteilung mit dem Namen Methylorange das alte Orange 3; dieser Name ist schon von Lunge vorgeschlagen und von verschiedenen Chemikern benutzt worden.

Es ist nicht gleichgültig, sich des Methylorange oder des Tropäolins 00 zu bedienen. Letzteres verhält sich gegen Säuren, wie das Methylorange, insofern es z. B. die Phosphorsäure als einbasisch erkennen läſst; allein der Farbenübergang ist weniger deutlich. Durch Säuren wird das Tropäolin 00 aus Gelb in Violettrot gefärbt, aber der Übergang

UNIVERSITY CALIFORNIA

aus der einen in die andere Farbe verlangt mehrere Tropfen Normalschwefelsäure, selbst wenn man nur mit 10—20 ccm arbeitet. Setzt man zu sehr wenig Tropäolin (1 ccm einer Lösung, welche 9 p. m. enthält) nur einen Tropfen Normalschwefelsäure, so erhält man die violette Färbung, aber durch Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit wieder gelb. Die Neutralisation einer Base durch eine Säure wird demnach bei Gegenwart von Tropäolin 00 nicht durch die schliefsliche Violettfärbung, sondern durch die dunkelgelbe Nüance angezeigt, mit welcher der Farbenwechsel beginnt, was sehr schön zu erkennen ist.

Das Methylorange dagegen geht durch einen einzigen Tropfen titrierter Normalschwefelsäure aus Gelb in Rosa über. Es ist demnach, wie auch schon Lunge angegeben hat, unbestreitbar vorzuziehen, sich des Methylorange statt des Tropäolins als Indikator zu bedienen.

Der physikalische Zustand dieser Substanzen, wie sie im Handel vorkommen, ist veränderlich und kann nicht dazu dienen, sie zu unterscheiden. Der Vf. hat in Goldchlorid ein Mittel gefunden, welches die Unterscheidung sehr leicht macht. In der That bringt das Goldchlorid in der verdünnten Lösung des Tropäolins 00 eine violette Färbung hervor, welche nach wenigen Augenblicken in Grün übergeht, und diese letztere Färbung erhält sich mehrere Tage lang. Sind die Flüssigkeiten konzentriert, so erscheint die gelbe Färbung schwarz, das Methylorange dagegen wird mit Goldchlorid rot, ohne in Grün überzugehen.

Es ist bereits gesagt, dafs das Methylorange den Farbenübergang deutlicher zeigt, als das Tropäolin 00, indessen hat der Vf. doch beobachtet, dafs in gewissen Fällen auch beim Methylorange der Übergang progressiv stattfindet, und zwar selbst mit Schwefelsäure und Kali. Dies ist der Fall, sobald die zu titrierenden Flüssigkeiten Eisen enthalten.

Setzt man eine kleine Menge eines Eisensalzes zu einer Kalilösung, so geht die hellgelbe Farbe des Methylorange zuerst in Orange über, ehe sie rosa wird, und 4—5 Tropfen Schwefelsäure sind nötig, um letztere Färbung zu bewirken; ohne Eisen dagegen genügt hierzu ein einziger Tropfen Säure. Die Gegenwart von Eisen kann also beim Titrieren einer Flüssigkeit zu Irrtümern führen. In diesem Falle mufs man mit dem Zusatze aufhören, sobald die gelbe Farbe in Orange übergeht.

Endlich ist das Methylorange, welches nur mit starken Säuren rosa wird, bekanntlich geeignet, die Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Kohlensäure zu titrieren, und ebenso läfst sich die Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff scharf bestimmen. Dieses Verhalten macht das Reagens geeignet, die Säuren in Metallsalzen zu bestimmen, welche durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, was bekanntlich mit Lackmus nur sehr unvollkommen gelingt. Als Beispiel für eine solche Bestimmung giebt der Vf. die Analyse einer Lösung von reinem Kupfersulfat. Die Schwefelsäure wurde einerseits in 10 ccm der Lösung mit Chlorbarium bestimmt, und andererseits wurden 20 ccm derselben Lösung auf 100 ccm verdünnt, ein Strom Schwefelwasserstoff $^3/_4$ Stunde lang in die Lösung eingeleitet, diese filtriert, davon 50 ccm genommen und mit Normalkali unter Zusatz von Methylorange titriert, ohne vorher den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auszutreiben.

Folgendes sind die Resultate.

1. Bestimmung als schwefelsaurer Baryt in 10 ccm Flüssigkeit:

	$BaSO_4$	SO_3	Entsprechend Normalsäure
Erster Versuch	1,159	0,3978	9,904 ccm
Zweiter Versuch . . .	1,158	0,3975	9,903 ccm.

2. Bestimmung der Säure nach Fällung mit Schwefelwasserstoff.
20 ccm verdünnt auf 100 ccm; 50 ccm des Filtrates verlangen:

Erster Versuch.	Bestimmung sofort nach der Fällung . .	9,875 ccm
Zweiter Versuch.	Bestimmung nach 24 Stunden . . .	9,9 „
Dritter Versuch.	Unmittelbar bestimmt	9,9 „
Vierter Versuch.	Bestimmung nach 24 Stunden . . .	9,9 „.

Wenn das Kupfersulfat Eisen enthält, so entfärbt sich das Methylorange allmählich und es ist nötig, noch einige Tropfen des Reagens hinzuzusetzen.

Diese Methode läfst sich für zahlreiche Salze anwenden. Sie ist bequem und, wie die Analysen zeigen, sehr genau. (Bull. Paris **45.** 424—27. 20. April. Paris, Soc. Chim.)

A. Emmerling, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Dieselbe steht zu der von Mollenda (**83.** 423) in einer entfernten

Beziehung, beruht aber doch auf einem ganz neuen Prinzip, welches sich folgendermaßen ausdrücken läßt.

Wenn man Superphosphatlösung mit einem Überschuß von Chlorcalcium versetzt und dann Natronlauge zutröpfelt, so fällt die Phosphorsäure fast vollständig als Tricalciumphosphat aus, obgleich die Lösung am Anfang noch sauer reagiert. Hiernach lassen sich Superphosphatlösungen sehr annähernd genau mit Normalnatronlauge titrieren, wenn gleichzeitig die zum Neutralisieren der freien Säure erforderliche Menge Natron ermittelt und abgezogen wird. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2CaCl_2 + 4NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 4H_2O.$$

Es erfordert daher 1 Mol. P_2O_5 zur Fällung 4 Mol. NaOH. Als Indikator dient Phenolphtaleïn. Die Violettfärbung tritt in dem Moment ein, wo alle Phosphorsäure als Triphosphat ausgefällt ist. Die freie Säure wird durch einen besonderen Versuch ermittelt, wobei Methylorange als Indikator dient. Derselbe hat den Vorzug, daß die Farbenwandlung von violettrot in gelb oder orangegelb in dem Augenblick eintritt, wo alle freie Phosphorsäure in Monophosphat übergeführt ist. Er giebt also den Punkt an, den man für die Berechnung wirklich braucht.

Zahlreiche Versuche zeigten indes, daß neben dem Triphosphat immer eine wenn auch kleine Menge Diphosphat entsteht, so daß man beim Titrieren etwas weniger Natron braucht, als der angegebenen Gleichung entspricht. Die Vermutung, daß dieser negative Fehler von der während des Titrierens vorherrschenden sauren Reaktion herrühren möchte, gab zugleich einen Wink für die Verbesserung des Verfahrens. War die Vermutung richtig, so mußten sich genauere Resultate erzielen lassen, wenn die Flüssigkeit während des Versuchs alkalisch reagierte. Vf. kehrte daher jetzt das Verfahren in der Weise um, daß die Mischung von Superphosphat und Chlorcalcium zu einer durch Phenolphtaleïn rot gefärbten abgemessenen Menge Normalnatronlauge hinzutröpfelte, somit auch die Entfärbung der Flüssigkeit als Endreaktion betrachtete. Da sich dieses Verfahren bewährt hat, so liegt darin auch eine Bestätigung jener Vermutung über die Ursache des zuerst begangenen Fehlers.

In dieser neuen Form beschreibt der Vf. die Ausführung seiner Methode eingehends und führt zahlreiche Beleganalysen an. (L. V. St. **32.** 429—339.)

F. A. Flückiger, *Atropinreaktionen.* Vor etwa einem Jahre gab Gerrard eine neue Reaktion des Atropins an, welche darauf beruhte, daß das genannte Alkaloid in einer alkoholischen Lösung des Quecksilberchlorids einen roten Niederschlag (von Quecksilberoxyd) gab. Jetzt teilt Vf. mit, daß die Reaktion auch bei Homatropin einträte, und daß somit die mydriatischen Alkaloide sich durch eine starke alkalische Wirkung auszeichnen und sich hierdurch wahrscheinlich von allen anderen Alkaloiden unterscheiden. Zugleich hat nämlich Vf. gefunden, daß, während alle anderen Alkaloide auf Phenolphtaleïn nicht einwirken, Atropin eine Rotfärbung hervorbringt, eine Reaktion, die in merkwürdiger Übereinstimmung mit der Beobachtung Gerrard's ist. Zur Ausführung der Phenolphtaleïnreaktion verfährt man nach dem Vf. am besten auf folgende Weise: Man legt ein kleines Körnchen des Alkaloids auf Phenolphtaleïnpapier, setzt einen Tropfen absoluten Alkohol hinzu und läßt verdunsten; es entsteht keine Färbung; befeuchtet man aber nun mit einem Tropfen Wasser, so tritt sofort eine prächtig rote Farbe auf.

Für die Ausführung der anderen schon bekannten Reaktionen giebt Vf. folgende Vorschriften:

1. 1 mg Atropin und etwa die gleiche Menge Natriumnitrat werden mit einem Glasstäbchen zusammengerieben, dessen Spitze mit etwas konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) befeuchtet ist. Darauf reibt man für sich ein Stückchen Natriumhydrat mit etwas absolutem Alkohol zusammen und tropft dann von dieser konzentrierten alkoholischen Lösung auf das oxydierte Alkaloid: es entsteht eine rote oder violette Farbe.

2. Natriumnitrit, anstatt des Nitrats, giebt, auf dieselbe Weise wie oben angewendet, zuerst eine orangefarbene Mischung und nach dem Befeuchten mit konzentrierter Natronlauge eine violette Farbe.

3. Atropin wird von einer Mischung gleicher Volume konzentrierter Essigsäure und Schwefelsäure beim Erhitzen ohne Färbung gelöst. Gegen Ende des Erhitzens bekommt jedoch die Mischung eine grüngelbe Fluoreszenz und giebt nach dem Erkalten neben dem Geruch der Essigsäure einen sehr angenehmen aromatischen Geruch aus. (Pharm. Journ. Transact. [3.] No. 812; Arch. Pharm. [3.] **24.** 459.)

Max Barth, *Die Glycerinbestimmung bei der Weinanalyse.* 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf ca. 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 1 g Quarzsand und soviel Kalkmilch mit 40 p. c. Kalkhydrat versetzt, daß auf je 2 g Weinextrakt etwa 1,2 bis 1,5 g Calciumhydroxyd zur Verwendung kommen (bei gewöhnlichen Weinen

bis zu 2 p. c. Extrakt setzt man also 3—4 ccm der 40prozentigen Kalkmilch zu); darauf wird der Rückstand zur Trockne gebracht. Die trockne Masse wird mit wenig (ca. 5 ccm) 95prozentigem Weingeist angefeuchtet, das an den Wänden Haftende mit einem Eisenspatel oder einer Messerklinge sorgfältigst losgearbeitet, mit einem Porzellanpistill zu einem völlig gleichmäfsigen Brei zerrieben und die Instrumente mit Weingeist rein abgespült, so dafs die alkoholische Flüssigkeit in der Schale etwa 50 ccm beträgt. Unter aufmerksamem Umrühren erhitzt man nun den Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen des Weingeistes, giefst die kalkig trübe Flüssigkeit am Glasstabe langsam in einen kalibrierten Kolben von 100 ccm mit aufgesetztem Trichter, wobei die Hauptmasse des pulverigen Rückstandes in der Schale zurückbleibt. Dieser Rückstand wird nun in gleicher Weise drei- bis viermal mit je 10—12 ccm Weingeist ausgekocht, dadurch das Glycerin völlig in weingeistige Lösung gebracht, die abgegossenen Flüssigkeiten werden mit der ersten Menge vereinigt; zuletzt führt man das bei schnellem Verdunsten der alkoholischen Feuchtigkeit in der Schale locker und trocken gewordene Pulver ebenfalls in den $^1/_{10}$-Literkolben über und spült die Schale noch mit etwas Weingeist aus. Der Kolben wird auf diese Weise bis an den Hals mit Flüssigkeit und fester Substanz gefüllt; man läfst auf 15° C. erkalten, füllt mit Weingeist bis zur Marke auf und schüttelt gut um.

Hat man die Mengenverhältnisse von Kalk und Sand genau nach den oben gemachten Angaben gewählt, so beträgt der Raum, welchen diese Zusätze bei einem spezifischen Durchschnittsgewicht 2 im Kolben einnehmen, nur 1 ccm; man darf also, ohne einen in Betracht kommenden Fehler zu machen, annehmen, dafs der Kolben in 100 ccm alkoholischer Glycerinlösung das Glycerin von 100 ccm Wein enthält. Man filtriert die Lösung durch ein Faltenfilter von ca. 75 mm Radius in einen graduierten Cylinder und erhält so gewöhnlich etwa 90 ccm klares Filtrat; der Rest bleibt in dem Filter und dem Rückstande aufgesogen zurück. Jene 90 ccm alkoholischer Lösung, welche der gleichen Menge ursprünglichen Weines entsprechen, werden auf dem heifsen, aber nicht völlig kochenden Wasserbade unter sorgfältiger Vermeidung eines lebhaft sprudelnden Siedens des Alkohols eingedunstet, der Rückstand mit etwa 5 ccm Weingeist aufgenommen, in einem graduierten Cylinder von 25 ccm gemessenem Rauminhalt und Glasstopfenverschlufs gebracht und so lange mit kleinen Mengen Weingeist nachgespült, bis die Schale glycerinfrei ist, und das Volum der alkoholischen Lösung 10 ccm beträgt. Nun fügt man 15 ccm Äther in etwa drei Partieen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz von Äther gut durch; der Cylinder wird verschlossen so lange stehen gelassen, bis die alkoholätherische Glycerinlösung völlig klar geworden ist. Letztere wird in dasjenige Gefäfs abgegossen, in welchem das Glycerin gewogen werden soll; am besten bewährt haben sich nach des Vf's. Erfahrung cylindrische Näpfchen aus gleichmässigem, nicht allzu dünnem Glase von 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe, bei denen der obere Rand 5 mm breit matt abgeschliffen ist. Ist der in 25 ccm Ätheralkohol unlösliche Rückstand im Mefscylinder noch dickflüssig, so wird er in 4—6 ccm Alkohol wieder gelöst, nach Zusatz von beziehungsweise 6—9 ccm Äther nochmals durchgeschüttelt und nach kurzer Zeit durch ein kleines Filter filtriert. Cylinder und Filter werden mit 5 ccm Alkoholäthermischung von gleichem Verhältnis (1 Tl; Alkohol und $1^1/_2$ Tle. Äther) ausgewaschen und die Filtrate mit dem ersten Abgufs vereinigt.

Man dunstet den Äther am besten in der Weise ab, dafs man auf ein Wasserbad, dessen Inhalt nahe am Kochen sich befindet, ein flaches Gefäfs mit etwas Wasser und in dasselbe das Näpfchen mit der Glycerinlösung stellt; das Verluste bedingende wallende Sieden des sich verflüchtigenden Äthers wird auf diese Weise leicht vermieden. Ist der Äther verdunstet und die alkoholische Lösung des Glycerins schon ziemlich konzentriert geworden, so kann man, ohne Verluste befürchten zu müssen, das Zwischengefäfs ausschalten und unmittelbar auf dem Wasserbade weiter erhitzen, bis der Inhalt des Glycerinschälchens dickflüssig geworden ist. Das Abdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur und bewegter Luft (vor dem Fenster) empfiehlt sich an kühlen Tagen wenig, da durch die Verdunstung des Äthers so viel Wärme der Umgebung entzogen wird, dafs das Gefäfs, auch im Innern, mit Wasser beschlägt, das Glycerin reichlich Wasser anzieht und sich schwerer genügend vollkommen trocknen läfst. Bei oben angegebenem Verfahren genügt nach der Entfernung vom Wasserbade ein 20 Minuten langes Trocknen im Wassertrockenschrank. Man läfst im Exsiccator erkalten, wägt und rechnet die ermittelte Glycerinmenge auf 100 ccm Wein um. (Pharm. C.-H. **27.** 244—46.)

K. Tamba, *Studien über das Verhalten der Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten.* Die Versuche hatten den Zweck, einerseits zur Charakteristik der Ptomaine einen Beitrag zu liefern, andererseits Methoden zu finden, welche die Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten von allenfalls vorhandenen Pflanzenalkaloiden zu trennen gestatten.

Bei der Untersuchung frischer Leberwürste auf basische Körper zeigte es sich, dafs dieselben, wenn auch nur in geringer Menge, eine Base enthielten, welche ihrer physiologischen Wirkung nach zu den Ammoniumbasen zu rechnen ist. Dieser Körper, dessen chemische Beschaffenheit aus Mangel an Material nicht näher studiert werden konnte, liefs sich auch in der frischen Schweinsleber konstatieren.

Frische Leber sowohl als auch frische Leberwürste wurden 18 Tage lang bei beständiger Luftzufuhr bei Temperaturen von 30—40° C. in Berührung gelassen, wobei die verwendete Luft durch konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumpermanganat geleitet wurde. Es wurde durch Äther aus saurer Lösung ein basischer Körper ausgeschüttelt.

Wurde das oben angeführte Material an freier Luft der Fäulnis überlassen, so bildeten sich Ptomaine, welche wesentlich den Charakter von Ammoniumbasen zeigten, in verhältnismäfsig geringer Menge auftraten und deshalb kaum chemisch rein zu isolieren sind. Diese Ptomaine waren aufserdem teilweise flüchtig, teilweise nicht flüchtig und leicht zersetzlich.

Aus Pferdefleisch und Leber, welche 3 Monate lang der Fäulnis überlassen worden waren, gelang es, 3 basische Körper zu gewinnen: a. eine schwach gelb gefärbte Base, welche in Chloroform löslich ist und Curarewirkung besitzt, b. eine schwarze harzartige nach Nikotin riechende Base, in Äther löslich und von Curarewirkung und c. eine der Base b ähnlich aussehende Base, gleichfalls mit Curarewirkung. — Aus einer gröfseren Menge 4 Monate lang gefaulter Würste wurden 2 basische Körper isoliert, welche mit den Basen a und b ganz identisch sind. Das eine Ptomain besafs einen Stickstoffgehalt von 16,5 %, das andere ist aufserordentlich oxydationsfähig. Zwei Elementaranalysen des letzteren ergaben im Mittel: 59,15 % C, 8,95 % H, 16,03 % N, 15,87 % O.

Die bei den obigen Untersuchungen isolierten Ptomaine dienten zunächst zu Versuchen, welche bezweckten, den Einflufs der Ptomaine auf die bis jetzt feststehenden charakteristischen Reaktionen der Alkaloide und narkotischen Bitterstoffe kennen zu lernen. Es zeigte sich, dafs *Morphin* in Mischung mit Ptomainen durch die Zuckerschwefelsäurereaktion nachgewiesen werden kann, wobei die violette Färbung scharf auftritt, ferner auch mit konzentrierter Schwefelsäure beim Verdampfen im Wasserbade, späterem Zusatze von Salzsäure etc., wobei die violette Farbe auftritt. Jodsäure wird von Morphin bei Gegenwart von Ptomainen nur dann reduziert, wenn Ptomaine in Spuren vorhanden sind, sonst nicht. Die übrigen Reaktionen auf Morphin sind bei Gegenwart von Ptomainen unbrauchbar. — *Strychnin:* Die charakteristische blauviolette Färbung durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird durch Ptomaine in keiner Weise beeinflufst. — *Brucin:* Die Salpetersäure- sowie Mercuronitratreaktion wird durch Ptomaine nicht beeinflufst, dagegen wohl die Salpetersäureschwefelsäurereaktion. — *Veratrin:* Unbeeinflufst durch Ptomaine ist die Schwefelsäure-, sowie Salzsäurereaktion. — *Atropin:* Die Anwesenheit von Ptomainen stört nicht die Reaktion mit Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge, dagegen wohl die Entwicklung des charakteristischen Geruches bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Atropin. — *Narceïn:* Die blutrote Färbung des Narceïns mit konzentrierter Schwefelsäure tritt nicht auf, wenn Ptomaine zugegen sind. — *Colchicin:* Rauchende Salpetersäure färbt die Ptomaine rotgelb, wodurch die charakteristische violette Färbung des Colchicins durch Salpetersäure scharf auch bei Gegenwart von Ptomainen zum Vorschein kommt. — *Codeïn:* Alteriert wird nicht die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure allein, und ein Gemisch mit Salpetersäure. Das Fröde'sche Reagens bleibt hierbei unzuverlässig. — *Aconitin:* Phosphorsäure und konzentrierte Schwefelsäure sind bei Gegenwart von Ptomainen auf Aconitin unbrauchbare Reagenzien. — *Digitalin:* Die charakteristische Reaktion mit Schwefelsäure und Ammoniumbromid ist bei Anwesenheit von Ptomainen resultatlos. — *Pikrotoxin:* Die reduzierenden Wirkungen desselben alkalischer Kupfersulfatlösung gegenüber werden durch die Gegenwart von Ptomainen beeinträchtigt, ebenso die anderen vorhandenen Reaktionen. — *Delphinin:* Das Verhalten des Delphinins gegen Schwefelsäure und Bromwasser, sowie das Fröde'sche Reagens wurden durch Ptomaine in hohem Grade beeinflufst, so dafs Delphinin durchaus nicht nachweisbar bleibt.

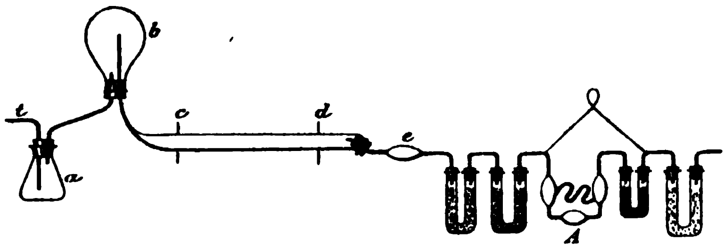
Auf grund weiterer Versuche empfiehlt Vf. zum Nachweis von Alkaloiden unter Berücksichtigung von Ptomainen folgende Gesichtspunkte:

1. Die Stas-Otto'sche Extraktionsmethode wird stets die erste Arbeit bleiben. 2. Empfehlenswert bleibt das Erhitzen, resp. Destillation der sauren Auszüge nach Beseitigung des Alkohols mit Magnesia oder Kalkhydrat zur Beseitigung von Aminen und flüchtigen Ptomainen. 3. Basisches Bleiacetat, sowie frisch gefälltes Bleihydroxyd eignen sich zur Beseitigung von Farbstoffen, sowie von sonstigen Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, die bei forensischen Arbeiten in betracht kommen, sehr gut, indem dieselben keine Alkaloide zurückhalten. 4. Die Anwendung von Gipspulver zum Eintrocknen von Lösungen zum Zwecke der Extraktion mit Chloroform, Äther etc. bewährt sich in hervorragender

Weise, ebenso die Anwendung dieser allgemeinen Lösungsmittel innerhalb 12—24 Stunden in der Siedehitze. 5. Aus schwach angesäuerten Massen lassen sich die bei der Fäulnis der Leber und von Fleischmasse bildenden Ptomaïne nach längerer Extraktion mit siedendem Äther von den Alkaloiden fast vollständig trennen, indem die Ptomaïne in Lösung gehen. 6. Die Gegenwart von Ptomaïnen beeinträchtigt den Nachweis verschiedener Alkaloide in hohem Grade, wie oben gezeigt wurde. 7. Weitere Versuche über die Beseitigung der Ptomaïne beim Nachweise der Alkaloide führten zu der Beobachtung, daſs ätherische Lösungen von Alkaloiden mit Ptomaïnen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloid in Form eines sich krystallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Ptomaïne gelöst bleiben. (Inaug.-Dissert. Erlangen 1886. Laboratorium von Prof. Hilger.)

H. Vignal, *Über die Bestimmung des Chroms in Guſseisen und Stahl.* (Forts. von S. 246). In chromhaltigem Eisen oder Stahl, welcher in Salpetersäure oder Königswasser löslich ist, bestimmt man alle Elemente, auſser dem Chrom, nach denselben Methoden, wie in einem gewöhnlichen Stahl. So erhält man das Silicium als Rückstand nach dem Auflösen des Metalles in Königswasser; in der passend geteilten Flüssigkeit fand man den Phosphor, das Arsen und das Mangan. Für letzteres Metall ist es anzuraten, eine besondere Probe nur in Salpetersäure aufzulösen und das Mangan darin durch überschüssiges Manganchlorat als Mangandioxyd zu fällen. In dem mit etwas Eisenoxyd gemischten Niederschlage kann man das Mangan durch Wägung oder auch volumetrisch durch Ferrosalz oder endlich durch Bleisuperoxyd bestimmen. Der Schwefel wird mit verdünnter Schwefelsäure als Schwefelwasserstoff entwickelt und entweder als Sulfid gewogen oder nach der Färbung bestimmt, welche er auf Bleiacetatpapier hervorbringt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt gewichtsanalytisch, während man sich der



weiter unten für das Chromeisen angegebenen Methode bedienen kann. Das chromhaltige Guſseisen wird durch Salpetersäure nicht angegriffen. Es löst sich langsam in Salzsäure, dagegen in Schwefelsäure ziemlich leicht. Für das Silicium, den Phosphor und das Mangan hat der Vf. folgendes Verfahren angewendet.

Man löst 2 g Metall in 25 ccm vierfach verdünnter Schwefelsäure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben. Das Ende der Gasableitungsröhre taucht in 20—25 ccm Königswasser, welches mit Chlor gesättigt ist. Die bei der Auflösung des Metalles sich entwickelnden Spuren von Phosphor-, Arsen- oder Siliciumwasserstoff werden durch das Königswasser zersetzt. Nach völliger Auflösung des Metalles setzt man das Königswasser zu der Schwefelsäurelösung und verdampft das Ganze, wobei die Temperatur 100° nicht übersteigen darf. Wenn die Masse trocken zu werden beginnt, so nimmt man sie mit etwas Wasser und möglichst wenig Salzsäure wieder auf. Der hierbei verbleibende Rückstand von Kieselsäure enthält immer etwas Chromsesquisulfat, welches durch Eintrocknen in der Säure unlöslich geworden ist. Man muſs ihn glühen und in Alkalien wieder lösen, um die Kieselsäure in reinem Zustande zu erhalten.

Für Analysen, die sich täglich wiederholen, kommt man zu einem hinreichend genauen Resultate, wenn man die mit Königswasser gemischte schwefelsaure Lösung einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei fast alle Kieselsäure niedergeschlagen wird.

Die nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure erhaltene Flüssigkeit kann zur Bestimmung von Mangan und Phosphor dienen. Man teilt sie in zwei gleiche Teile, von denen jeder etwa 1 g Metall entspricht. In dem einen Teile trennt man das Eisen und das Chrom durch Natriumcarbonat und -acetat und fällt das Mangan durch Brom; im anderen Teile wird die Phosphorsäure durch Molybdänsäure gefällt. Nur bei einem groſsen Überschusse von Schwefelsäure ist die Fällung unvollkommen oder wenigstens sehr langsam. Man muſs dann durch überschüssiges Ammoniak neutralisieren und mit Salpetersäure wieder

aufnehmen, um in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Ammoniumnitrat zu erhalten, welches die Fällung der Phosphorsäure begünstigt (Fresenius).

Zur Bestimmung des Arsens löst man das Metall ebenfalls in Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas in Königswasser. Man verdampft beide Flüssigkeiten bei 100°, um jede Spur von Salpetersäure und Salzsäure zu entführen, nimmt mit etwas Wasser und, wenn nötig, mit ein wenig Schwefelsäure auf und bringt das Ganze in den Marsh'schen Apparat. Nach Rivot kann man die Menge des Arsens nach der Intensität der auf Porzellan hervorgebrachten Flecke abschätzen, wozu man eine Vergleichsskala herstellt, indem man bekannte Mengen von arseniger Säure oder arsensaurem Natron in gleicher Weise behandelt.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes kann man die gewöhnlichen Methoden nicht benutzen, weil weder Quecksilberchlorid, noch Kupfersalze das chromhaltige Gufseisen zersetzen. Folgende Methode führt zum Ziele.

Das Gufseisen wird durch verdünnte Schwefelsäure in dem Kolben *a*, welcher etwa 250 ccm enthält, gelöst. Das Gas tritt in den Kolben *b* ein, welcher verkehrt aufgestellt ist, so dafs alles sich kondensierende Wasser nach *a* zurückfliefst. Beide Kolben, *a* und *b*, müssen leicht bewegt werden können. Aus *b* wird das Gas in eine Glasröhre *cd* geleitet, welche eine wenigstens 40 cm lange Schicht Kupferoxyd enthält und während des Versuches in dunkler Rotglut erhalten wird. Der Wasserstoff und die bei der Auflösung entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch das Kupferoxyd zu Wasser und Kohlensäure verbrannt. Der gröfste Teil des gebildeten Wasserdampfes kondensiert sich in der Kugel *e*, der Rest wird in zwei U-Röhren, welche Chlorcalcium und Schwefelsäurebimsstein enthalten, absorbiert. Endlich wird die Kohlensäure in dem tarierten Kaliapparate *A* und einer kleinen Schwefelsäurebimssteinröhre aufgefangen. Zuletzt ist noch eine Chlorcalciumröhre vorgelegt, welche mit einem Aspirator verbunden ist.

Ist der Apparat in dieser Weise zusammengestellt, so erhitzt man zuerst die Röhre *cd*, dann saugt man mittels des Aspirator einen Strom kohlensäurefreier Luft hindurch; diese tritt durch die Röhre *t*, welche mit einem Kaliapparat verbunden ist, ein. Nun wägt man den Apparat *A*, bringt in die Kolben *a* 1 g Gufseisen und 20 ccm vierfach verdünnte Schwefelsäure und erhitzt langsam. Die Glasblasen dürfen nicht zu rasch durch *A* gehen. Die Flüssigkeit wird in gelindem und regelmäfsigem Sieden erhalten bis das Metall vollständig gelöst ist. Der Kondensationskolben *b* mufs immer kalt bleiben. Es ist gut, ihn durch einen Schirm gegen die strahlende Wärme von *c* zu schützen. Ist der Angriff beendigt, so läst man einen Luftstrom durch den Apparat streichen, um alles in dem Kolben *a* und *b* enthaltene Gas auszutreiben, und unterbricht dann die Operation. In dem Kolben *a* bleibt aller Graphit, der ursprünglich im Gufseisen enthalten war, und der Kohlenstoff, der durch die Zersetzung eines Teiles der Kohlenwasserstoffe durch die Schwefelsäure abgeschieden ist, zurück. Diese Kohlenwasserstoffe sind mehr oder weniger flüchtige Körper, von denen sich ein beträchtlicher Teil auf der Wand des Kolbens *b* kondensiert.

Man nimmt die beiden Kolben *a* und *b* ab, spült mit einem gemessenen Volum von 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure die Wand des Kolbens ab, giefst die Säure nach *a* zurück und kühlt dabei ab; hierauf wiederholt man das Ausspülen mit 5 ccm Wasser, setzt 10 g krystallisierte Chromsäure hinzu und bringt wieder alles an seinen Platz. Der Kolben *a* wird dann langsam erhitzt, und diese zweite Operation wie eine Kohlenstoftbestimmung nach der Methode von Ullgreen zu Ende gebracht. Aller in *a* enthaltene Kohlenstoff wird hierbei durch die Chromsäure in Kohlensäure umgewandelt. Es ist gut, mit dem Erhitzen der Röhre *cd* fortzufahren, falls kleine Mengen Kohlenwasserstoff der oxydierenden Wirkung der Chromsäure entgangen sind.

Sobald die Gasentwicklung langsamer wird, hört man mit dem Erhitzen des Kolbens *a* auf, saugt einen Luftstrom durch und wägt schliefslich den Apparat *A*. Seine Gewichtsvermehrung ergiebt die Kohlensäure, welche aus dem Gesamtgehalt des Kohlenstoffs im Gufseisen entstanden ist.

Durch dieses Verfahren hat der Vf. mit ein und derselben Probe Chromsäure stets übereinstimmende Resultate erhalten. Ebenso waren die Resultate mit gewöhnlichem weifsen oder grauen Roheisen immer mit denen übereinstimmend, welche durch die gewöhnlichen Methoden gefunden wurden. Dieselbe Kupferoxydröhre kann zu sehr vielen Versuchen dienen.

Eine in dieser Weise ausgeführte Kohlenstoffbestimmung ist in höchstens 2 Stunden vollendet. Gewisse weifse Roheisen werden durch Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat nur sehr langsam angegriffen. Sie können ebenfalls nach dieser Methode analysiert werden. (Bull. Paris. **45**. 434—37. 20. April.)

Kleine Mitteilungen.

Der Ortstein und ähnliche Sekundärbildungen im Diluvium und Alluvium, von RAMANN. Seitdem man begonnen hat, die weiten, scheinbar vollständig unfruchtbaren Moorstrecken Norddeutschlands daraufhin zu prüfen, in welcher Weise dieselben der Kultur zugängig zu machen sind, ist die chemische und physikalische Untersuchung des Bodens der betreffenden Gebiete ernstlich in die Hand genommen. So hat die in Bremen domizilierte Moorversuchsstation die Kenntnis des Moorbodens durch ihre Arbeiten im hohen Maße gefördert. Weniger genau erforscht sind dagegen bis jetzt die übrigen Bildungen der genannten Landstriche, namentlich des Ortsteines und Heidesandes. Über beide hat der Vf. eine Untersuchung angestellt.

Er giebt zunächst eine kurze Beschreibung des im norddeutschen Flachlande gelegenen Heidegebietes, für welches nachgewiesen wird, daß dasselbe in verschiedener Höhe über dem Meeresspiegel liegt und verschiedene geologische Formationen zur Grundlage hat, indem sich die Haide sowohl auf dem unteren als oberen Diluvium, auf Alt- und Jungaluvium findet. Wenn die Haide auch besonders auf dem sogenannten Haidesande, einem mittelfeinen, steinfreien Sande, vorkommt, so ist dieselbe doch keineswegs an diesen Sand gebunden. Es geht daraus hervor, daß die Haide keinen geologischen, sondern einen pflanzen-geographischen Begriff bezeichnet. Unterscheiden kann man zwischen trocknen und nassen Heiden, von denen die ersteren namentlich auf den höher gelegenen Landstrichen, z. B. vorwiegend in der Lüneburger Heide, auftreten und in der Hauptsache mit dem gemeinen Haidekraute, calluna vulgaris, bewachsen sind, die letzteren dagegen die tieferen Gebiete, z. B. im Bremischen und im nördlichen Schleswig-Holstein, einnehmen und neben dem Haiedekraute eine große Zahl von Sumpfpflanzen tragen.

Der auf dem Haidegebiete vielfach vorkommende Bleisand hat eine weiße bis tiefgraue Farbe, im feuchten Zustande zuweilen einen Stich ins Violette zeigend. Derselbe befindet sich stets unmittelbar unter der Vegetationsschicht, bezw. unter der daraus entstandenen humosen Sandschicht, ist humushaltig und an Pflanzennährstoffen durch Auswaschen in hohem Grade erschöpft. Der Ortstein, welcher die verschiedensten Bezeichnungen trägt, wie: Fuchserde, Branderde, Ahl etc. ist ein häufiger Begleiter des Bleisandes und ein durch humose Stoffe verkitteter Sandstein von hell- bis tiefbrauner Farbe, welcher, an die Luft gebracht, zu einem braunen Pulver zerfällt. Über dem Ortsteine lagert stets humoser Sand, sehr häufig Bleisand, während sich unter demselben lose Sande von gelber bis brauner Farbe befinden, welche nach unten zu allmählich in weißen Sand übergehen. Außer diesem gewöhnlichen Ortsteine beobachtete der Vf. in den nassen Haiden noch eine zweite Form, von ihm unterer brauner Ortstein genannt, dessen Farbe eine hellere ist, und welcher sich durch eine gleichsam zähe Beschaffenheit auszeichnet. Die Verwitterung desselben geht erheblich langsamer vor sich als bei dem eigentlichen Ortsteine, wie z. B. im nördlichen Schleswig auf einem Haidemoore der letztere fast vollständig verwittert war, während die genannte Abart desselben tischartig aus dem Sande hervorragte. Auf die Entstehung des Ortsteines werden wir später zurückkommen.

Abweichend von dem Ortsteine ist die mit Eisenfuchs, eisenschüssigem Sande und Raseneisenstein bezeichnete Bildung. Während der Ortstein durch humose Substanzen verkittet ist, fehlen dieselben bei den hier erwähnten Gebilden, von denen namentlich der Sand keinen festen Zusammenhang zeigt. Zwischen Ortstein und Raseneisenstein ist ein wesentlicher Unterschied noch insofern vorhanden, als der erstere ein Produkt der Ausfällung und die Zusammenlagerung der einzelnen Teile erfolgt ist, weil dieser Vorgang sich auf eine einzige Schicht beschränkt, während der Raseneisenstein eine durch Anziehung gleichartiger Teile und Ablagerung derselben an bestimmten Stellen gebildete Konkretion darstellt.

Der Vf. hat eine ganze Reihe der oben genannten Bildungen, von verschiedenen Orten (aus der Lüneburger Haide, aus dem Bremischen, Holsteinschen, aus Schleswig, Pommern, Böhmen) stammend, der chemischen Analyse unterworfen, um den Unterschied in der Zusammensetzung des Bleisandes, Ortsteines etc. festzustellen. Bei den meisten Bodenarten wurde sowohl die Menge der in Salzsäure löslichen, als der darin unlöslichen, nur durch Anwendung von Flußsäure in Lösung zu bringenden Stoffe bestimmt. Das Resultat der ersteren Analyse giebt einen Anhalt für die Menge der in verwitterndem Zustande im Boden enthaltenen, von den Pflanzenwurzeln mehr oder weniger aufnehmbaren Stoffe, also bis zu einem gewissen Grade für die Fruchtbarkeit des Bodens, soweit diese von den Mineralstoffen abhängig ist.

Als Beispiel für die mineralistischen Unterschiede zwischen den einzelnen in Frage stehenden Bodengebilden führen wir die Analysen der einzelnen Schichten eines in der Oberförsterei Glashütte in Holstein vom Vf. untersuchten Profiles an, bei denen nur die in Salzsäure löslichen Stoffe bestimmt wurden. Das Profil zeigt folgende Verhältnisse:

15—20 cm stark humose, sonst torfartige Schicht,
20—30 cm Bleisand,
10 cm zerreiblicher Ortstein (Branderde),
20 cm unterer, heller, brauner Ortstein, sehr zähe,
? cm schwach lehmiger Sand.

Der Boden war mit etwa 200 jährigen, rückgängigen Buchen bestanden.

Von 100 Tln. Boden sind in Salzsäure löslich:

	Humusschicht, eingeäschert und nach Art der Aschenanalysen behandelt p. c. des Bodens	Bleisand p. c.	Dicker Ortstein (Branderd.) p. c.	Unterer heller brauner Ortstein p. c.	Lehmiger Sand p. c.
Kali	0,0091	0,0051	0,0081	0,0055	0,0327
Natron	0,0031	0,0057	0,0086	0,0055	0,0088
Kalkerde	0,0284	0,0104	0,0152	0,0302	0,0360
Magnesia	0,0575	0,0023	0,0077	0,0341	0,0624
Manganoxyduloxyd	0,0038	0,0020	0,0029	0,0044	0,0092
Eisenoxyd	0,0238	0,0028	0,0640	0,1466	0,5542
Thonerde	0,1648	0,0028	0,3340	0,8360	0,9520
Phosphorsäure	0,0503	0,0050	0,0254	0,0407	0,0377
Glühverlust	23,19	0,39	4,34	2,71	1,67
	0,3413	0,0361	0,4638	1,0070	1,6930

Ersieht man schon aus diesen Zahlen, dafs der Bleisand sehr arm ist an löslichen Mineralstoffen, so ergaben die mit Bleisand, gleichgültig, von welchem Gebiete derselbe stammte, ausgeführten Untersuchungen dasselbe Resultat. Da sich derselbe ferner als in hohem Mafse erschöpft an unlöslichen Mineralstoffen zeigte, so können durch Verwitterung Pflanzennährstoffe aus demselben nicht mehr gelöst werden, der Grund, weshalb der Bleisand sich im hohen Grade ungünstig für die Kultur erweist. Selbst die typische Haidepflanze, calluna, bildet im Bleisande keine Wurzelverzweigungen, sondern erst auf der an Nährstoffen reicheren Ortsteinschicht. Dieser an Mineralstoffen reichste Teil des betreffenden Bodens enthält im Mittel 3—8 p. c. Humus mit Schwankungen von 2—14 p. c.

Je höher der Gehalt an Humus ist, welcher eine grofse Löslichkeit in Salzsäure zeigt, um so leichter vermögen die Wurzeln der Pflanzen in denselben einzudringen. Der Ortstein ist demnach als ein durch humose Stoffe verkitteter Sand, als ein Humussandstein zu bezeichnen. Die oben mit „unterer brauner Ortstein“ bezeichnete Abänderung ist in Beziehung auf den Gehalt an Mineralstoffen vom gewöhnlichen Ortsteine nicht verschieden, wohl aber ist der Humusgehalt ein erheblich geringerer, indem derselbe selten über 4 p. c. hinausgeht, oft aber nur 1 p. c. beträgt.

In betreff der Entstehung des Bleisandes und des Ortsteines giebt der Vf. folgendes an.

Da arme Sande, besonders wenn dieselben nicht durch eine Bodendecke geschützt sind oder durch Laubabfall angereichert werden, in den oberen Schichten einen sehr starken Verlust an Mineralstoffen durch Auswaschen erleiden, indem das Eisenoxyd weggeführt, die Thonerde sowohl mechanisch weggeschwemmt, als auch chemisch gelöst entführt, alle übrigen mineralischen Stoffe, mit Ausnahme der Kieselsäure, gelöst oder ungelöst durch Regen und Schnee in die Tiefe gespült werden, so bleibt nach einiger Zeit ein in seinen oberen Lagen aufserordentlich armer Sand zurück, der Bleisand.

Der Ortstein hängt in seiner Bildung mit der eben beschriebenen Entstehung des Bleisandes auf das engste zusammen. Aus der von ihren Mineralstoffen (immer mit Ausnahme der Kieselsäure) befreiten oberen Sandschicht wird auch der von der früheren Vegetation stammende Humus mit ausgewaschen und in die tieferen Schichten hinabgespült. Kommen diese Lösungen nun dabei mit Schichten in Berührung, welche an Mineralstoffen reicher sind, so findet ein Niederschlagen der humosen Stoffe als braun gefärbte, gelatinöse oder flockige Masse statt.

Die Selbstreinigung der Flüsse, in welche gelöste organische Stoffe eingeleitet werden, beruht auf diesem Vorgange; auch die Abscheidung der Schlickmassen am Seeufer und der Einmündung der Flüsse in die Meere wird durch ähnliche Verhältnisse beeinflufst; beim Seewasser tritt allerdings noch die niederschlagende Wirkung des Salzes hinzu. Da das Auswaschen in den oberen Bodenschichten weit stärker erfolgt, als in den tiefer gelegenen, so vermögen auch Schnee- und Regenwässer aus ersteren den Humus leichter wegzuführen, um denselben hier, wo sich eine gröfsere Menge von Salzen befindet, wieder niederzuschlagen. Ein durch solche gelöste

und wieder ausgefällte Humusstoffe verkitteter Sand ist der Ortstein. Durch diese Auffassung lassen sich alle bekannten Thatsachen sofort erklären, namentlich auch die Erscheinung, dafs der Ortstein sich immer eng an die Verwitterungsschicht des Bodens oder an mineralstoffreiche Teile anschliefst und immer direkt unterhalb der ausgewaschenen Sandschicht lagert.

Es bleiben nun auch nach der Abscheidung des Ortsteines weitere Umbildungen im Boden nicht ausgeschlossen, wenn dieselben dadurch auch erheblich verlangsamt werden. Der Ortstein bildet allerdings eine sehr schwer durchlässige Schicht für Wasser und eine Art Scheidewand zwischen den höheren und tieferen Schichten des Bodens; trotzdem findet auch im Ortsteine noch eine fortwährende Auswaschung durch das Wasser und Verwitterung seiner obersten Lagen statt, welchem Vorgange eine Neubildung in den tieferen Lagen entspricht. Zur Zersetzung der Oberseite tragen die Pflanzenwurzeln sehr viel bei, indem dieselben häufig einen vollständigen Filz bilden. Die nicht seltenen, topfartigen, an der Unterseite der Ortsteinschicht befindlichen Gebilde, welche deshalb den Namen „Töpfe“ führen, und mit Bleisand ausgefüllt sind, entstehen dadurch, dafs diese Ortsteinschicht an einzelnen Stellen leichter durchdringlich ist, oder dafs das Wasser aus örtlichen Ursachen an diesen Stellen stärker wirkt, infolgedessen hier eine sehr beschleunigte Neubildung stattfindet. Am deutlichsten kann man dies verfolgen, wo aus der oberen mächtigen Ortsteinschicht sich eine untere, weniger mächtige gebildet hat, indem letztere mit der ersteren stets durch sogen. Töpfe verbunden ist.

Nach dem Vf. sind die Verhältnisse, welche bei einer Durchbrechung der Ortsteinschicht eintreten müssen, als ein Prüfstein für seine Theorie anzusehen. Derselbe sagt darüber folgendes:

Die sonst stagnierenden oder nur langsam durchsickernden Wässer finden plötzlich eine Abzugsöffnung. Die Auswaschung mufs an solchen Stellen besonders stark wirksam sein und sich oft in gröfsere Tiefen erstrecken. Es wird also bald wieder eine Bildung von Bleisand in- und unterhalb der Ortsteinschicht stattfinden, und wenn dieser erst einmal vorhanden ist, mufs sich an den Rändern desselben Ortstein abscheiden.

Durch die Bewegung des Wassers kann diese letzte Abscheidung zunächst nur an den Seiten erfolgen, am unteren Ende wird sie erst eintreten, wenn die Gewässer durch den Widerstand, welchen der Abflufs findet, sehr verlangsamt ist.

Es werden so lang gezogene Röhren von Ortstein sich bilden müssen, deren Innenraum von Bleisand erfüllt ist. Und in der That sind diese Bildungen in allen Fällen zu beobachten, wo die oben angegebenen Verhältnisse stattgehabt haben, am übersichtlichsten und überzeugendsten an den Rändern des oft zitierten Stubbenloches. In den verschiedensten Gegenden sind gleichartige Bildungen beobachtet und in den dem Originale beigegebenen Profilen zum Teil abgebildet. Derartige, oft mehr als meterlange und dabei nur wenige Zentimeter dicke Ortsteinröhren mit Bleisandfüllung bieten einen ganz überraschenden Anblick. Was die Entstehung der vom Vf. als „unterer brauner Ortstein“ bezeichneten Bildung betrifft, so liegen nicht genug Beobachtungen vor, um schon jetzt ein abschliefsendes Urteil zu geben. Wahrscheinlich sind es Bodenschichten, die dauernd mäfsig feucht gewesen sind, sich mit humosen Lösungen und Niederschlägen voll gesogen und bei einem eintretenden Austrocknen jene feste, zähe Beschaffenheit angenommen haben, die sie so sehr bezeichnen.

Jedenfalls scheint für die Abscheidung eine gewisse Menge Wasser notwendig zu sein, da dem Vf. dieser Ortstein nur in den „nassen Haiden“ aufgestofsen ist, und auch das einzige Beispiel eines jetzt wesentlich trockenen Vorkommens, bei Rotkirch in Schleswig, noch vor wenigen Jahren mit Haidetorf bedeckt gewesen ist. Bemerkt mufs noch werden, dafs Ortstein sich nur in Einschlägen studieren läfst. Bei der Anwendung der sonst im Flachlande ja so vorzügliche Dienste leistenden Bohrer übersieht man schwache Ortsteinablagerungen sehr leicht.

Es ist so nachgewiesen, dafs im Ortstein ein Gebilde vorliegt, welches, wenn auch überwiegend im Gebiete des Flachlandes vorkommend, doch in jeder Gegend und jeder Formation gebildet werden kann, wenn die Bedingungen des Auftretens gegeben sind. Der noch mögliche Einwurf, warum dann nicht auf allen armen Sandböden auch Ortsteinabscheidungen eintreten, ist zur Zeit noch nicht zu beantworten. Erst ein gründliches Studium der Humussubstanzen wird diese Frage beantworten können. Wahrscheinlich scheint es, dafs zur Ortsteinbildung ein gewisser Feuchtigkeitsgrad notwendig ist; in vielen Gebieten findet sich Ortstein nur in den Ebenen, während die höheren Lagen, es gilt dies z. B. von der Mark, frei sind, obwohl die Auswaschung der Sande eine weit fortgeschrittene und echte Bleisandbildung eingetreten ist. Zum Schlufs möge es vergönnt sein, noch einige Worte über die Wahrscheinlichkeit der Ortsteinbildung auf bisher von Ortstein freien Strecken hinzuzufügen.

Ist die aufgestellte Theorie richtig, so sind die Bedingungen der Ortsteinabscheidung in weiten Gebieten, die zur Zeit noch frei davon sind, gegeben. Wie in früheren Zeiten die Haideflächen des Westens frei von Ortstein gewesen sind, und sich dieser allmählich, häufig wohl unterstützt durch thörichte Eingriffe der Menschen, gebildet hat, werden wohl auch andere Gebiete, welche die natürlichen Bedingungen der Ortsteinbildung darbieten, allmählich davon ergriffen werden, wenn nicht sorgfältige Mafsregeln der Bodenkultur, vor allem der Waldkultur, einer allmählichen Verhaidung entgegen arbeiten.

Hinsichtlich der vom Vf. über sonstige Sekundärbildungen ausgeführten Untersuchungen, deren Wichtigkeit im Vergleiche zu den vorher beschriebenen Bildungen für den Landwirt nachsteht, müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. (Jahrbuch der kgl. preufs. geol. Landesanstalt; Landw. Post 1886. 57—58.)

Darstellung reiner, nicht organisierter Fermente, von MORITZ BLUMENTHAL. •Zur Beschaffung von zunächst erforderlichen rohen fermenthaltigen Lösungen werden die zerkleinerten drüsigen Organe entweder a. mit schwachen Salzlösungen unter Zusatz von Konservierungsmitteln, wie: Borsäure, Borax, Glycerin, Thymol, ätherischen Ölen oder Alkohol, oder b. mit schwach sauren Flüssigkeiten (mineralische oder organische Säuren) unter Zusatz von Salz, oder c. mit reinen Salzlaugen, d. h. ohne Säuren und Konservierungsmittel, oder d. zunächst mit stärkeren Salzlösungen unter Zusatz stärkerer Säuremengen und nach dem Abseihen mit reinen Salzlösungen, oder e. mit Glycerin mit oder ohne Zusatz von Salz extrahiert.

I. Die nach a. und b. erhaltenen Auszüge werden abgeseiht und filtriert, mit einem Alkalichlorid in fester pulverförmiger Form versetzt und tagelang stehen gelassen. Der erhaltene Rohfermentniederschlag wird in Wasser gelöst und mit wenig Säure versetzt, wodurch zunächst nur Schleim ausfällt. Die schleimfreie, durch Filtration getrennte Lösung wird mit Kochsalzpulver im Überschusse versetzt; es fällt schleimfreies Chymosin, während aus der hiervon getrennten sauren Lösung das Pepsin durch Neutralisation oder aber durch Übersättigen mit Natriumcarbonat und Hinzufügen einer Kalksalzlösung in Gemeinschaft mit Calciumcarbonat gefällt, resp. mit niedergerissen wird.

II. Die nach c. erhaltene Lösung wird abgeseiht und angesäuert, wodurch Schleim mit nur wenig Ferment gefällt wird. Das hiervon befreite Filtrat wird nach I. weiter verarbeitet.

III. Das unter d. erhaltene Extrakt liefert in den ersten Auszügen bei Labmagen vorwiegend Pepsin, in den nach saurer Extraktion erhaltenen Salzlösungen dagegen vorwiegend oder fast reines Chymosin. Die Pepsinauszüge werden neutralisiert, und dann wird entweder durch Übersättigung mit Salzpulver oder durch Erzeugung indifferenter Niederschläge in der neutralisierten Flüssigkeit das Pepsin niedergeschlagen. Die Chymosinlösungen werden genau nach dem Verfahren unter I. weiter verarbeitet.

IV. Aus den Glycerinlösungen läfst sich das Rohferment ebenfalls entweder durch stärkeres Ansäuern oder durch Alkohol oder durch Salzpulverüberschufs ausscheiden. Die Reinigung des Rohfermentes hat dann zu geschehen, wie vorstehend beschrieben.

Die auf obige Weise erhaltenen schleimfreien Fermentniederschläge werden schliefslich mit gesättigter Kochsalzlösung zur völligen Entfernung adhärierender Säurereste und der Mutterlauge ausgewaschen und ausgeprefst. Die als Nebenprodukt fallenden, wenig Ferment enthaltenden Schleimniederschläge lassen sich direkt als Labextrakte verwenden, oder aber sie werden gesammelt und auf reines Ferment verarbeitet. (D. P.).

Inhalt: Barth, M., Glycerinbest. bei der Weinanalyse 504. — Berthelot und André, Ammoniak im Boden 500. 502. — Bikfalvi, K., Darst. der Häminkrystalle 499. — Blumenthal, M., Darst. reiner, nicht organisierter Fermente 512. — Böhm, J., Kreislauf der Säfte 499; Nährstoffe der Pflanze 500. — Emmerling, A., Best. der löslichen Phosphorsäure 508. — Engel, E., Orange 3 als Indikator 502. — Flückiger, F. A., Atropinreaktionen 504. — Leube, W., Alkalische Harngärung 499. — Leube, W., und E. Gräser, Harnstoff zersetzende Pilze im Harn 500. — Linnemann, E., Austrium, ein neues metallisches Element 497. — Ramann, Der Ortstein im Diluvium und Alluvium 509. — Roozeboom, H. W. B., Dissociation flüssiger Verbindungen 498; Dissociation der Verbindung $NH_4Br.3NH_3$ 498. — Schlösing, Th., Ammoniak im Boden 501. — Tamba, K., Verhalten der Ptomaïne 505. — Vignal, K., Bestimmung des Chroms 507.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Mit einer litterarischen Beilage von **Paul Parey** in Berlin.

№ 28. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Juli 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Robert von Helmholtz, *Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen.* I. Einleitung und Begründung der Methode. II. Beschreibung der Apparate und Versuche. III. Nebelbildung über reinem Wasser. IV. Dampfspannungen über Lösungen.

Als Schlufsergebnis seiner Betrachtungen und Versuche über die Nebelbildung kann Vf. feststellen, dafs das Entstehen von Nebeln in feuchter Luft nicht genau mit dem Eintritte der normalen Sättigung zusammenfällt, sondern mit einer etwas gröfseren. Es rührt dies zum teil daher, dafs über konvexen Nebelkügelchen gröfsere Dampfspannung herrscht, als über ebenen Flächen. Dennoch ist wenigstens mittelbar nach Anbringung einer Korrektion die Nebelbildung ein empfindliches und genaues Kriterium der Sättigung, wenn man Sorge trägt, dafs 1. die Luft eine annähernd normale Menge von festen Staubteilchen enthält; hierzu genügt, dafs sie nicht filtriert und von Zeit zu Zeit erneuert werde; und dafs 2. die Luft frei sei von irgend welchen Körpern, welche chemische Kräfte auf den Wasserdampf ausüben; als solche sind hauptsächlich feste Salze und Dämpfe von Säuren zu fürchten.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so liefert die adiabatische Abkühlung ein bequemes Mittel, das Sättigungsverhältnis der Luft, z. B. also den Dampfdruck von Lösungen zu berechnen. Diese Berechnung liefert bei niederen Temperaturen, also etwa unter 30° C., Werte der Spannkraftserniedrigungen, welche von Beobachtungsfehlern freier sind, als die direkten Messungen mittels Quecksilber höher. Um aber bei höheren Temperaturen dieselbe Genauigkeit zu erreichen, müfste das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Wasserdampfes genauer bestimmt sein, als es bisher geschehen ist. (Inaug.-Dissertat. 23. Dez. 1885. Berlin.)

William Ramsay und **Sydney Young,** *Über die Spannung der Quecksilberdämpfe.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 37—50; C.-Bl. 1886. 129.)

Fritz Salzmann, *Über thermoelektrische Mafsbestimmungen.* Mefsmethode. Herstellung der Thermoketten. Kontrolle und Verbesserung der Mefsmethode. Genaue Messungen. (Inaug.-Dissert. 3. März 1886. Berlin, phys. Instit. der Univers.)

Wilh. Schjerning, *Über die Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen durch verschiedene optische Gläser.* (Inaug.-Dissert. 18. Dez. 1885. Berlin.)

Willy Wien, *Untersuchungen über die bei der Beugung des Lichtes auftretenden Absorptionserscheinungen.* (Inaug.-Dissert. 3. Febr. 1886. Berlin.)

Richard Schulze, *Über eine kleine Abänderung des Wiedemann'schen Pyknometers.* Bei dem Gebrauche des WIEDEMANN'schen Pyknometers (**83.** 358) geschieht es meist, auch wenn sorgfältig evakuiert wird, dafs nach dem Füllen mit Wasser im oberen Teile des Gefäfses eine kleine Luftblase sich bildet, wodurch der Versuch unbrauchbar wird. Der Vf. hat dem Apparate die in der Fig. 1 der nächsten Seite abgebildete Form gegeben,

wodurch der erwähnte Übelstand vollständig beseitigt ist, insofern etwa zurückbleibende Luft durch die Röhre r entweichen kann. a und b sind Gummibänder, von denen a das Pyknometer an die zur Pumpe führende Röhre andrückt, b die Drehung des Trichters t verhindert. Ist das Pyknometer mit einer flüchtigeren Flüssigkeit als Wasser zu füllen, so wird die während des Wägens eintretende Verdunstung durch Aufsetzen von Kappen vermieden, welche auf die Öffnungen des Pyknometers aufgeschliffen sind. (Wied. Ann. **28.** 144. Leipzig, phys.-chem. Laboratorium.)

J. J. Coleman, *Über die Verwendung von Eisen statt Zink in galvanischen Batterien.* Der Vf. hat eine galvanische Batterie konstruiert, in welcher Kupfer in Kupfersulfat und Eisen in Eisensulfatlösung

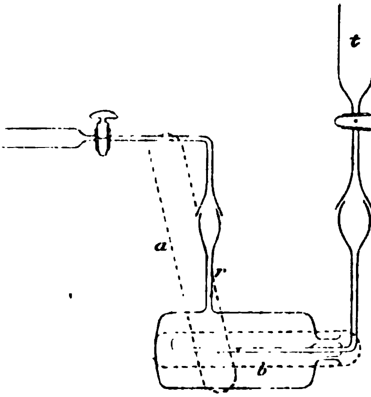


Fig. 1.

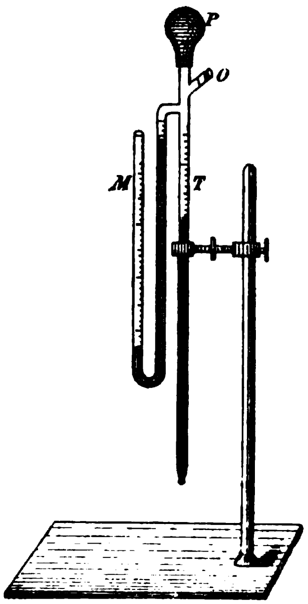


Fig. 2.

arbeitet. Die Konstruktion ist ähnlich derjenigen von Meidinger und W. Thomson. In einer Kupferzelle von rechteckiger Grundfläche befindet sich eine konzentrierte Kupfervitriollösung. Über derselben schwimmt eine Schicht Eisenvitriollösung (1 : 4), in welche drei lange, miteinander verbundene Eisenplatten eintauchen. Die Kupfervitriollösung kann durch ein bis auf den Boden der Kupferzelle gehendes weites Rohr erneuert werden. Es zeigte sich, dafs die Kupfervitriol- und Eisenvitriollösung selbst nach zwei Monaten völlig getrennt waren, und fast keine Diffusion stattgefunden hatte. Zu den Eisenplatten kann nur hämmerbares Schmiedeeisen verwendet werden; Gufseisen wird zu ungleichmäfsig angegriffen. Die Eisenplatten werden oben durch eine Ölschicht vor Oxydation geschützt. Vf. hat eine aus zwölf solchen Zellen bestehende Batterie während drei Monaten zur Betreibung eines Ruhmkorff'schen Induktors benutzt. Während der ganzen Zeit arbeitete die Batterie sehr gleichmäfsig. Nach Bestimmungen von Bottomley hat eine Zelle nur eine elektromotorische Kraft von 0,56 Daniel. Nach Vf's. Ansicht liefern gut konstruierte primäre Batterien Ströme, welche nicht viel teurer zu stehen kommen, als diejenigen von Dynamomaschinen. Vf. macht ferner darauf aufmerksam, dafs beim Fällen von Kupferchloridlösungen mit Eisen, wie dies in der Technik im grofsen Mafsstabe geschieht, bedeutende Elektrizitätsmengen entstehen, welche gegenwärtig in Form von Wärme verloren gehen. Wenn die Ausnutzung dieser Elektrizität möglich wäre, so würde man bei Darstellung von 14 000 t Kupfer einen Strom für 60 000 Swanlampen erhalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 728.)

P. Schiefferdecker, *Über eine neue Konstruktion der Mikrometerschraube bei Mikroskopen.* (Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie **3.** 1—5. Göttingen.)

C. Cramer, *Ein neuer beweglicher Objekttisch.* (Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie **3.** 5—14. Zürich.)

L. Amat, *Pipette zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.* Zu diesem Zwecke sind verschiedene Apparate konstruiert worden, welche auf dem Prinzip der kommunizierenden Gefäfse beruhen. Sie haben sich aber wegen ihrer wenig bequemen Handhabung nicht eingebürgert. Obiges Instrument (Fig. 2) dürfte passend sein.

T ist eine von unten her in Millimeter geteilte Röhre, welche als Pipette dient; im oberen Teile ist seitlich ein Manometer M in Form einer U-Röhre angeschmolzen; saugt

man mit dieser Pipette die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht man bestimmen will, auf, so stellt sich in den beiden Schenkeln des Manometers eine Niveaudifferenz her, wodurch die aufgesaugte Flüssigkeit äquilibriert wird. Wenn d die gesuchte Dichte, a die Höhe der aufgesaugten Flüssigkeitssäule, d' die Dichte der manometrischen Flüssigkeit und b die Niveaudifferenz im Manometer ist, so hat man:

$$\frac{a}{b} = \frac{d'}{d}, \text{ woraus: } d = \frac{b}{a} d'.$$

Ist die manometrische Flüssigkeit Wasser, so kann dessen Dichte bei gewöhnlicher Temperatur als konstant und gleich 1 angesehen werden, woraus folgt:

$$d = \frac{b}{a}.$$

Wegen der Kapillarität mufs man eine Korrektion anbringen. Zu diesem Zwecke läfst man die Flüssigkeit auslaufen und mifst die Höhe c des durch Kapillarität zurückgehaltenen Teiles; hiernach hat man:

$$d = \frac{b}{a-c}.$$

Bei dem Apparate, welchen der Vf. im Gebrauch hat, beträgt c 2—3 mm. Die Genauigkeit hängt offenbar von den Gröfsenverhältnissen des Apparates ab. Folgendes sind einige Versuchsresultate mit einem Apparate, welcher für b den Wert von 28 cm gestattet.

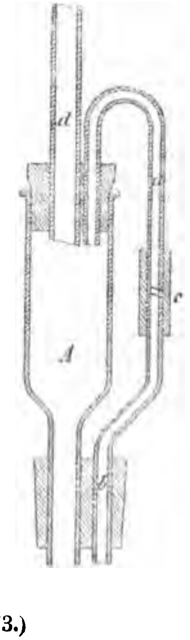
	Mit der Pipette bestimmt	Mit dem Pyknometer bestimmt
Äther	0,745	0,743
Alkohol	0,813	0,816
„	0,815	0,816
Nitrobenzol	1,162	1,167
Schwefelsäure	1,834	1,836
„	1,837	1,836.

Man erhält also mit dem Instrumente noch die zweite Dezimale genau.

Um gut beobachten zu können, bindet man die Pipette in ein Stativ und saugt die Flüssigkeit entweder mittels Kautschukschlauch oder eines kleinen Kautschukballons P, welcher am oberen Ende des Apparates befestigt ist, auf. Im letzteren Falle genügt es, die seitliche Öffnung O zu entstöpseln, um Luft in den Apparat treten zu lassen, damit die Flüssigkeit ausläuft.

Dieser Apparat hat den Vorteil, dafs man nur sehr kleine Mengen Flüssigkeit und sehr wenig Zeit braucht; er kann also nützliche Dienste im Laboratorium erweisen.

Die Teilung ist leicht zu fertigen und zu kontrollieren; auch kann man die Wirkung der Kapillarität sehr leicht korrigieren. (Bull. Paris **45**. 482—84. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)



Barthel, *Einfacher Extraktionsapparat.* Einen solchen, welchen man sich ohne besondere Geschicklichkeit leicht selbst anfertigen kann, zeigt nebenstehende Figur. Den zur Aufnahme der Substanz dienenden Teil A fertigt man zweckmäfsig aus einer schadhaft gewordenen Pipette. Zur leichteren Zusammenstellung des Apparates dient ein Stückchen Kautschukschlauch, welches die gebogenen Röhren a und b bei c verbindet. Der Kautschukschlauch mufs indessen bei Extraktionen mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform durch Kork ersetzt werden. Die Steigeröhre d braucht selbst bei Ätherextraktionen eine Länge von 2 m nicht zu übersteigen. Man nimmt sie am besten aus recht dünnwandigem Glase.

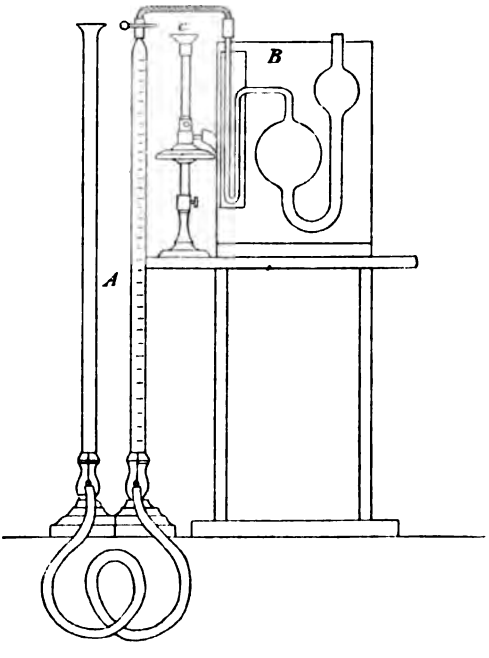
Für gröfsere Extraktionsapparate, bei welchen der Teil A z. B. aus einer 100 ccm-Pipette hergestellt worden ist, verwendet man als Kühlvorrichtung zweckmäfsig ein System von drei Steigeröhren nebeneinander. Man umgeht auf diese Weise das immerhin umständliche Aufstellen eines senkrechten Kühlers. (Pharm. Centralhalle **27**. 273.)

2. Allgemeine Chemie.

Lecoq de Boisbaudran, *Über das Austrium.* Das Austrium, welches Linnemann als neues Element entdeckt hat (S. 497), scheint nach seinen chemischen Eigenschaften, sowie nach der Art seiner Darstellung aus dem Orthit von Arendal und seinem elektrischen Spektrum nichts anderes als *Gallium* zu sein, von welchem der Orthit eine kleine Menge enthält. Die beiden Galliumlinien sind nach Linnemann's Messungen annähernd λ = 403,0 und 416,5, die des Galliums (nach Delachanal und Mermet) 403,2 und 417,05. Für beide Metalle ist die Linie 417 die stärkere. (C. r. **102**. 1436. [21.*] Juni.)

E. H. Keiser, *Vorlesungsversuch zur Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung von Stickoxydul und Stickoxyd.* Die gewöhnliche Methode, um nachzuweisen, dafs Stickoxydul sein gleiches Volum Stickoxyd, sein halbes Volum Stickstoff enthält, besteht darin, dafs man beide Gase in Berührung mit erhitztem Kalium bringt. Zu diesem Zwecke wird eine bestimmte Menge des Gases in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen und ein kleines Stück Kalium mittels eines Drahtes in das umgebogene Ende der Röhre geschoben. Hierauf wird das unten offene Ende der Röhre mit dem Finger geschlossen und die Stelle, wo das Kalium liegt, über der Lampe erhitzt. Nach der Verbrennung läfst man abkühlen. Das Gas, welches jetzt aus Stickstoff besteht, wird in das Eudiometer zurückgebracht und dort gemessen. Um diesen Versuch glücklich auszuführen, ist eine grofse Geschicklichkeit in der Manipulation mit Gasen erforderlich, auch gehört soviel Zeit dazu, dafs es nicht gut als Vorlesungsversuch dienen kann.

Leichter und rascher kommt man zum Ziele durch Benutzung des in der nebenstehenden Figur abgebildeten Apparates, welcher der Hempel'schen Gaspipette entspricht. Die Methode beruht darauf, dafs erhitztes metallisches Kupfer in Berührung mit den beiden Oxyden des Stickstoffes den Sauerstoff absorbiert und den Stickstoff frei macht.



A ist ein graduiertes Rohr und dient zum Messen des Gases. *B* ist die Gaspipette. Sie wird mit Wasser gefüllt. Das Verbindungsrohr *C* besteht aus hartem Glas und ist 3 mm weit und 10—12 cm lang. Es ist vollständig mit granuliertem metallischen Kupfer gefüllt, welches leicht durch Reduktion von granuliertem Kupferoxyd mittels Wasserstoff erhalten werden kann. Vorn und hinten sind Asbestpfropfen vorgeschoben. Um das Stickoxydul, resp. Stickoxyd zu zersetzen, wird die Röhre zur Rotglut mit einem Bunsen'schen Brenner erhitzt, und damit sie sich nicht biegt, ein rinnenförmig gebogenes Drahtnetz untergeschoben.

Die Bürette *A* enthält eine abgemessene Menge Stickoxyd, welches man durch Aufheben des beweglichen Rohres langsam durch das glühende Kupfer treibt. Durch Senken der Röhre wird das Gas wieder nach *A* zurückgeführt, wo sein Volum leicht gemessen werden kann. Bei Anwendung von Stickoxyd findet man genau die Hälfte Stickstoff, bei Anwendung von Stickoxydul das gleiche Volum. Beide Gase müssen frei von Luft sein. (Amer. Chem. Journ. **8**. Nr. 2; Chem. N. **53**. 269—70.)

4. Organische Chemie.

A. P. N. Franchimont, *Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige zweibasische Säuren.* Vf. stellte in Fortsetzung seiner schon früher veröffentlichten Arbeiten

(85. 384. 873) Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf folgende Säuren an: auf Isobernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Äthylmalonsäure, Diäthylmalonsäure, Isopropylmalonsäure, Methylisopropylmalonsäure, normale Propylmalonsäure, Amylmalonsäure (dieselbe schmilzt bei 96° und wird vom Vf. später beschrieben werden), Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure, Trimethylendicarbonsäure und Tetramethylendicarbonsäure. Die monosubstituierten Säuren verhalten sich gegen Salpetersäure wie die Malonsäure selbst, d. h. sie werden durch Salpetersäure schon in der Kälte unter Entwicklung von 2 Mol. Kohlensäure zersetzt, nachdem sie sich in der Salpetersäure gelöst hatten. Die Energie, mit welcher die Reaktion sich vollzieht, hängt von der substituierten Gruppe ab.

Die Tri- und Tetramethylendicarbonsäuren verhalten sich der Salpetersäure gegenüber wie die disubstituierten Malonsäuren, welche in der Kälte nicht angegriffen werden. Es stimmt dieses Resultat mit den Ansichten von PERKIN (Ber. Chem. Ges. **17**. 54) überein.

Die mit der Allyl- und Diallylmalonsäure erhaltenen Resultate scheinen zu gunsten der Ansicht zu sprechen, daſs weder die Fumarsäure noch die Maleïnsäure Derivate der Malonsäure seien. Denn es scheint wahrscheinlich zu sein, daſs ein Körper von der Formel $CH_2{=}C(COOH)_2$ lebhaft auf Salpetersäure einwirken würde, weil er nicht gesättigt ist, ohne Kohlensäure zu entwickeln. Aber weder die Fumar- noch die Maleïnsäure zeigten nach den früher (l. c.) mitgeteilten Versuchen eine Einwirkung mit Salpetersäure.

Die Salpetersäurereaktion kann zur Erkennung der Gruppe $—CH{=}(COOH)_2$ in einer zweibasischen Säure dienen; man bedarf dazu nur eine geringe Menge des betreffenden Materiales und genügt ein qualitativer Versuch. Auch kann man auf diese Weise die Mono- von den Disubstitutionsprodukten der Malonsäure unterscheiden und trennen. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 393—400.)

L. M. Norton und **C. W. Andrews**, *Die Einwirkung von Hitze auf flüssige Paraffine.* Das normale *Hexan*, welches bei 68° siedet und ein spez. Gewicht von 0,6745 bei 18° (verglichen mit Wasser von 4°) besitzt, wurde der Rotglut in der Weise ausgesetzt, daſs ca. 25 ccm in einer Stunde zersetzt wurden. Nur Spuren eines Präzipitates hatten sich in einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung gebildet, und nach kurzer Zeit konnten die Gase durch eine Bromlösung geleitet werden. Bei 600° begann die Reaktion und lieferte die unten angegebenen Produkte; bei 700° war neben unzersetztem Hexan, Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen und durch Brom nicht absorbierbare Gase, aber kein Benzol gebildet worden. *Isohexan*, durch fraktionierte Destillation aus Gasolin erhalten, von der Formel $CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}(CH_3)_2$ und bei 64° siedend, wurde der gleichen Behandlung unterworfen; das unter den Bromabsorptionsprodukten vorhandene *Tetrabrombutan* schmolz bei 107,5°.

Schlieſslich wurde das Verhalten des *normalen Pentans*, erhalten durch fraktionierte Destillation von Petroleum, vom Siedep. 35—37,5° und dem spez. Gewichte 0,6323 bei 17° studiert.

Es lieferten bei Rotglut:

	Normales Hexan	*Isohexan*	*Normales Pentan*
Hexylen . . .	sehr wenig	sehr wenig	—
Amylen . . .	sehr wenig	Spuren	Spuren
Butylen . . .	—	mäſsig	—
Propylen . . .	viel	viel	viel
Äthylen . . .	viel	viel	viel
Buten	wenig	wenig	wenig
Benzol	wenig	—	—
Durch Brom nicht absorbierbare Gase	viel	viel	viel.

Die flüssigen Paraffine liefern also hauptsächlich Kohlenwasserstoffe von niedrigem Molekulargewichte. Die relativen Mengen variieren mit der angewandten Temperatur. Das Bestreben, durch Kondensation Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichts zu bilden, ist sehr gering. Das häufige Vorkommen von Buten unter den Produkten bei solchen Zersetzungen macht ein weiteres Studium ihrer Struktur wünschenswert. (Amer. Chem. Journ. **8**. 1—9. Mass. Institut of Technology, Boston.)

Charles M. Stuart, *Über die Eigenschaften der Nitrobenzalmalonsäuren.* Kocht man Benzalmalonsäure, $C_6H_5CH:C(COOH)_2$, mit Wasser, so wird sie teilweise in Benzaldehyd und Malonsäure (I.) und teilweise in Zimmtsäure und Kohlensäure (II.) gespalten;

die drei Nitroderivate verhalten sich ähnlich; das prozentische Verhältnis dieser beiden Zersetzungen ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

	1 Stunde gekocht			15 Minuten gekocht		
	I.	II.	Summa	I.	II.	Summa
Benzalmalonsäure:						
	85,2	—	—	57,8	1,41	59,2
	85,8	10,8	96,6	58,3	1,25	59,5
	84,4	10,6	95,0	—	—	—
Paranitrobenzalmalonsäure:						
	80,2	14,8	95,0	61,54	3,89	65,4
	82,7	12,4	95,1	62,64	3,77	66,4
Metanitrobenzalmalonsäure:						
	83,1	10,4	93,5	61,3	6,3	67,6
	79,9	14,4	94,3	62,5	5,8	68,3
	79,7	12,6	92,3	—	—	—
Orthonitrobenzalmalonsäure:						
	24,5	5,7	30,2	8,7	1,18	9,88
	23,6	6,5	30,1	8,71	1,25	9,96
	24,4	6,4	30,8	—	—	—

Die Benzalmalonsäure und ihre p- und m-Nitroderivate bilden mit Brom und Bromwasserstoff Additionsprodukte, welche durch Wasser zersetzt werden. Das o-Nitroderivat wird durch Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff in ein Kondensationsprodukt umgewandelt, welches sich mit Wasser und Alkohol nicht zersetzt. Der Vf. glaubt, dafs dieses Verhalten als ein Argument zu gunsten der KEKULÉ'schen Benzolformel anzusehen ist.

Aus Zimmtsäure und Malonsäure hat er α-Phenylbutindicarboxylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, erhalten, welche bei 208° schmilzt, aber wieder in Kohlensäure und Cinnamenylakrylsäure gespalten wird. Salicylsäure und Malonsäure geben Cumarylcarboxylsäure, welche bei 187° ohne Zersetzung schmilzt, aber bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Cumarin zerfällt. (Chem. N. **53**. 166. 2. April. [18. Mai.] London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 357—65. Mai.)

E. Duclaux, *Über das Ranzigwerden der Butter.* Nach den Analysen des Vf's. besteht eine von ihm untersuchte Butter aus 93,0 Oleïn, Margarin und Stearin, 4,4 Butyrin, 2,5 Caproïn und 0,1 Caprylin und Caprinin. Es fragt sich, in welchem Verhältnisse diese Substanzen vorhanden sein werden, wenn die Butter ranzig geworden ist. CHEVREUL hat schon vor langer Zeit gefunden, dafs eine ganz frische Butter stets geringe Mengen freie Buttersäure enthält. In der ranzigen Butter ist dieselbe, wie jeder weifs, in weit gröfserer Menge vorhanden. Dieses Auftreten der freien Säure führt man gewöhnlich auf eine Buttersäuregärung zurück, welche durch die Einwirkung von Fermenten auf die stickstoffhaltigen Substanzen entsteht, die sich aus der Butter trotz allem Waschen nicht entfernen lassen. Der Vf. hat aber in sehr alter Butter, welche die Reise nach Brasilien hin und zurück gemacht hatte, die stickstoffhaltige Substanz mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften des Caseïns wiedergefunden. Das aus der Butter ausgeprefste Wasser enthielt keine Mikroben, jedenfalls infolge des Salzzusatzes, den die Butter erhalten hatte, und trotzdem hatte sich die Menge der freien Säure auf das 10—20 fache des ursprünglichen Gehaltes vermehrt. Aus 0,005—0,010 g per Kilogramm war 1—1,5 g geworden. Jene erst geringe Menge ist unwahrnehmbar und kann für Geruch und Geschmack sogar angenehm sein, während ein Gehalt von 0,02—0,03 g bereits sehr unangenehm wirkt.

Hiernach ist, wie der Vf. schliefst, das Ranzigwerden der Butter nicht eine Folge einer Fermentwirkung durch Mikroben, sondern eine freiwillige Zersetzung der Glyceride der Butter, analog derjenigen, welche die Äther der Alkohole und andere erleiden. Durch Wasser wird diese Zersetzung begünstigt, durch Kochsalz und Borax mehr oder weniger gehemmt. Nicht alle Glyceride der Butter sind gleich leicht zersetzbar. Das am wenigsten beständige ist das Butyrin, dann folgt das Caproïn und zuletzt die Glyceride der festen Säuren.

Beschleunigt wird das Ranzigwerden durch den Einflufs von Luft und Licht. Hierbei wird Sauerstoff absorbiert, zuerst ohne Bildung von Kohlensäure, später tritt dieses Gas auf und vermehrt sich mit der Zeit, erreicht aber niemals das Volum des absorbierten

Sauerstoffes. Die Formel der Oxydation ist also variabel, und es bilden sich dabei verschiedene Produkte, hauptsächlich Ameisensäure.

Diese chemischen Umwandlungen sind von Änderungen des Geschmacks begleitet. Zuerst erstreckt sich die Wirkung der Oxydation auf die wohl schmeckenden und wohl riechenden Substanzen, welche der Butter ihre Delikatesse und ihr Aroma verleihen. Hieraus erhellt die Nützlichkeit gewisser Manipulationen in der Praxis der Butterbereitung, nämlich zuerst nur die Milch, welche ein wenig gegoren hat und sauer geworden ist, zu buttern, so dafs der darin enthaltene Sauerstoff verschwunden ist und der Kohlensäure Platz gemacht hat; ferner die Butter nicht allzu stark mit Wasser zu waschen, sondern zum Waschen lieber etwas Milch zu benutzen etc. Die Anwendung von kohlensaurem Wasser zu diesem Zwecke wird gewifs von gutem Nutzen bei der Butterbereitung sein.

Wenn die Oxydation weiter fortgeschritten ist, so tritt ein mehr oder weniger ranziger, kratziger Geschmack auf. In der Sonne ist diese Umwandlung so rasch, dafs jener Geschmack schon nach Zeit von einer Stunde merklich wird.

Zu dieser Einwirkung der Luft und des Lichtes tritt nun noch die Einwirkung niederer Kryptogamen hinzu, welche sich leicht unter den genannten Umständen in der Butter entwickeln. Hierdurch wird die Verseifung beschleunigt, welche auch hier wieder zuerst das Butyrin und die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren erleiden. Die stickstoffhaltigen Substanzen werden natürlicherweise zuletzt durch die Mucedineen und Mikroben angegriffen. Anfänglich finden sich dieselben bei einer gut bereiteten Butter in geringer Menge. Durch ihren Einflufs wird die Butter sauer und nimmt den Buttersäuregeruch an. Hierdurch beschleunigt sich die Verseifung und erleidet erst dann eine Verzögerung, wenn die freie Buttersäure in so reichlicher Menge vorhanden ist, dafs sie der Weiterentwicklung dieser Mikroben nachteilig oder hinderlich wird. Von diesem Zeitpunkte an bildet sich die Buttersäure nur in solcher Menge weiter, als sie durch Oxydation oder Verdampfung entweicht. Die angegriffene Butter bleibt weifs. Wenn sie dagegen viel organische Substanz enthält, wie z. B. schlecht gewaschene Butter, oder wie bei Käse, so wird sie alkalisch und die Masse färbt sich dunkler, weil sie sich allmählich in ein schwarzes Harz umwandelt, welches in Alkohol und in alkoholischen Flüssigkeiten löslich ist. Hieraus erklärt sich die graue oder schwarze Färbung sehr alter Käse. Dieses Harz entsteht auch im Sonnenlichte bei Gegenwart von Alkalien und ist eine der Zwischenformen, durch welche die Fettsubstanz der lebenden Wesen zu den Endprodukten ihrer Zersetzung: Wasser und Kohlensäure, übergeht. Die Mikroben haben demnach bei dieser Umwandlung keine andere Bedeutung, als das alkalische Mittel zu liefern, welches dazu nötig ist. (C. r. **102**. 1077—79. [10.*] Mai.)

J. de Girard, *Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Chloralhydrat.* Der Vf. hat früher (**82**. 168) eine Verbindung der Elemente des Phosphorwasserstoffes mit 2 Mol. Chloralanhydrid beschrieben, welche er durch Einwirkung von letzterem auf Phosphoniumjodid erhielt und mit dem Namen *Dichloralphosphin* bezeichnete. Indem er jetzt statt des Chloralanhydrids das Chloralhydrat anwendete, erhielt er ein Hydrat des Dichloralphosphins, $2(CCl_3.CHOH)_2PHJ_2 + H_2O$, welches aus 2 Mol. Dichloralphosphin und 1 Mol. Wasser besteht.

Das Butylchloralhydrat giebt mit Phosphoniumjodid einen butterartigen Körper, während der mit Butylchloralanhydrid erhaltene fest und gut krystallisiert ist.

Das Dichloralphosphin, sowie sein Hydrat enthalten nach der Formel zwei alkoholische Wasserstoffe, welche durch Säureradikale ersetzbar sind. In der That gelang es dem Vf., das Diacetylderivat des Hydrates und das Propionderivat des Anhydrids darzustellen. (C. r. **102**. 1113—16. [17.*] Mai.)

C. O'Sullivan, *Über die Zucker einiger Getreidesamen.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 58 bis 70; C.-Bl. 1886. 86. 195.)

C. O'Sullivan, *Vorkommen von Raffinose in der Gerste.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 70—73; C.-Bl. 1886. 71.)

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis des thiophenhaltigen Benzols.* Leitet man Chlor in gewöhnliches käufliches, ausgefrorenes, oder auch bei 80—85° siedendes Benzol, ohne dafs man einen Halogenüberträger hinzufügt, so tritt sofort eine bald wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit ein, und schon nach kurzer Zeit beginnt ein starkes Abrauchen von Salzsäure, das auf eine substituierende Wirkung des Halogens hinweist. Wie Vf. in einem auf der Naturforscherversammlung zu Strafsburg (Tagebl. S. 180) gehaltenen Vortrage andeutete, schrieb er die Veranlassung dieser Erscheinung anfangs dem Sauerstoffe der Luft zu; er vermutete, dafs dieses Element halogenübertragende Eigenschaften besitzen könne. Durch zwei Versuche wurde indessen die Grundlosigkeit dieser Ansicht

festgestellt: 1. Reiner Sauerstoff, mit Chlor gemischt, in Benzol geleitet, übt keine übertragende Wirkung aus, denn es erfolgt nur anfangs, aber nicht während des ganzen Versuches, ein Abrauchen von Salzsäuregas. 2. Vertreibt man aus dem zum Versuche aufgestellten Apparate die Luft mit Hülfe von Kohlensäure und führt darauf das Chlor im Verein mit derselben in das Benzol ein, so tritt die Bildung der Salzsäure mit derselben Dauer und Intensität auf.

Aus diesen Versuchen erhellt, daſs sich in dem gewöhnlichen Benzol eine geringe Menge einer Substanz befinden muſs, die von Chlor weit leichter, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Halogenüberträger in der Weise angegriffen wird, daſs der Wasserstoff derselben durch Chlor ersetzt wird. Diese Substanz ist bereits durch die klassischen Untersuchungen von V. Meyer (Ber. Chem. Ges. **16.** 1468 u. 1472) bekannt geworden: es ist das Thiophen. Der Beweis für diese Behauptung, daſs das anfängliche Rauchen des Benzols, wenn man in dasselbe Chlor einleitet, von jenem geschwefelten Kohlenwasserstoffe herrührt, wurde in folgender Weise geführt: Das zu den Versuchen zur Disposition stehende Benzol wurde mit Hilfe der Baeyer'schen Indopheninreaktion auf Thiophen geprüft. Schon 1 ccm ergab, mit Eisessig, Isatin und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eine dunkelblaue Farbenerscheinung: Das Benzol war somit mit Thiophen verunreinigt. Nach dieser Kenntnisnahme wurde ein groſser Teil des Benzols 1. nach der V. Meyer'schen Methode mit konzentrierter Schwefelsäure, 2. nach des Vf's. Methode mit Hilfe von Chlor von Thiophen befreit.

Die auf beide Weisen gereinigten Benzolproben zeigten die Indopheninreaktion nicht mehr, und als nun in dieselben eine längere Zeit Chlor eingeleitet wurde, so daſs sie von demselben stark gelbgrün gefärbt erschienen, stellte sich kein Rauchen mehr ein.

Im Anschlusse an diese Wahrnehmung macht Vf. auf einige Vorlesungsversuche betreffs der Entfernung des Thiophens und seiner Homologen aufmerksam.

1. *Vorlesungsversuch.* Man weist mit Hilfe der Baeyer'schen Reaktion das Thiophen im Benzol nach, darauf beschickt man einen mit einer Abfluſsröhre versehenen Destillierkolben mit ca. 50 g Benzol und leitet in dasselbe 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde lang Chlor ein. Bald entweicht Salzsäuregas, und das Rauchen wird sehr stark, sobald man die gechlorte Probe im Wasserbade destilliert. Die von 50—85° übergehende chlorhaltige Flüssigkeit schüttelt man zur Entfernung des Halogens mit Natronlauge und gieſst darauf 1—2 ccm des obenauf schwimmenden, gewöhnlich getrübten Benzols in ein Reagensrohr und vollführt damit die Indopheninreaktion: es tritt nicht die geringste Bläuung mehr ein.

2. *Vorlesungsversuch.* Noch rascher gelangt man zum Ziele, wenn man in einem Kölbchen gegen 10 ccm Benzol nach und nach mit soviel frisch bereitetem Chlorwasser versetzt und tüchtig durchschüttelt, bis das Benzol intensiv gelbgrün erscheint. Diese Operation dauert kaum 5 Minuten; Salzsäureentwicklung wird in diesem Falle durch die Anwesenheit des Wassers verhindert. Um zu zeigen, daſs das Thiophen als solches nicht mehr vorhanden sein kann, braucht man gar nicht zu destillieren; man gieſst das gefärbte Benzol ab, nimmt das Chlor mit Lauge hinweg und führt schlieſslich auch hier mit einigen Kubikzentimetern desselben die Baeyer'sche Reaktion aus: die Blaufärbung stellt sich für gewöhnlich nicht mehr ein.

3. *Vorlesungsversuch.* Bequem und schnell läſst sich das Benzol durch einen Zusatz von Brom vom Thiophen befreien. Man versetze zu diesem Zwecke in einem Destillierkölbchen gegen 50 ccm Benzol so lange mit Brom, bis die Flüssigkeit stark gelb gefärbt ist, erwärme dieselbe alsdann kurze Zeit bis zum Kochen; schlieſslich wird das noch gelb gebliebene Benzol abdestilliert und bei den gehörigen Graden aufgefangen. Nach der Entfernung des Broms mit Laugen ist kein Thiophen mehr nachzuweisen. Während des Erwärmens findet eine starke Bromwasserstoffsäureentwicklung statt.

4. *Vorlesungsversuch.* Man vereinige ungefähr 5 ccm nach irgend einer Methode von Thiophen befreites Benzol mit Chlorgas oder Brom, es tritt, wie bereits erwähnt, kein Halogenwasserstoff auf. Nachdem dies gezeigt worden ist, tauche man einen Glasstab in Thiophen und bringe die anhängende Spur desselben in das Benzol, sofort beginnt ein Abrauchen von Halogenwasserstoffsäure. Der Versuch gelingt ausgezeichnet, wenn man Benzol mit Brom versetzt und vor und nach dem Thiophenzusatze bis zum Kochen erwärmt.

Die Eliminierung des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd ist nicht gelungen. (Journ. prakt. Chem. **33.** 479—82.)

Watson Smith, J. F. H. Coutts und **H. E. Brothers,** *Über die Phenole des Gebläseofenteers in den Gartsherrieeisenwerken.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 17—25; C.-Bl. 1886. 73.)

Alb. Colson und **H. Gautier,** *Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf Phosphor-*

pentachlorid. Die Vff. haben gezeigt, dafs man mittels Phosphorperchlorid in aromatische Kohlenwasserstoffe Chlor einführen kann. Die Seitenkette wird beim Toluol, p-Xylol und o-Xylol eher angegriffen, als der Benzolkern, während bei den Metaderivaten (Mesitylen, m-Xylol) die Substitution zu gleicher Zeit auch im Benzolkerne stattfindet. In der vorliegenden Arbeit zeigen sie, dafs das Phosphorperchlorid die Seitenkette des Durols vor dem aromatischen Kerne angreift, und endlich weisen sie nach, dafs diese Chlorierungsmethode auch für die Fettreihe passend ist.

Durol. 5 g Durol werden mit 32 g Perchlorid in geschlossenen Röhren 4—5 Stunden lang auf 185—195° erhitzt. Nach dem Angriffe erhält man eine schwarze, flüssige Masse, man verjagt das gebildete Phosphorchlorür und destilliert den Rückstand bei 10 mm Druck. Hierbei geht fast die ganze Menge zwischen 200 und 220° über und erstarrt zu Krystallen. Diese schmelzen bei 110—130°. Nach dem Waschen mit Petroleumäther und gewöhnlichem Äther erhält man schliefslich eine kleine Quantität weifser, zwischen 133° und 137° schmelzender Krystalle, welche das symmetrische Tetrachlorid (1, 2, 4, 5).$C_6H_2(CH_2Cl)_4$ zu sein scheinen. Die Analyse ergab 52,5 p. c. Kali (ber. 52,2). Überdies verliert der Körper, mit seinem 150 fachen Gewichte Wasser drei Stunden lang auf 175° erhitzt, alles Chlor als Salzsäure, wobei keine organische Säure entsteht. Das Chlor findet sich also durchaus in den Seitenketten; es bildet sich keine Aldehydgruppe $CHCl_2$, welche durch Wasser bei 175° wahrscheinlich in Alkohol und Säure gespalten worden wäre, nach Art des Benzaldehyds.

Bei 175° wird die organische Substanz in ein unlösliches Harz umgewandelt, wie bei den Chlorverbindungen des Xylols und Mesitylens.

Aus dem zum Waschen benutzten Petroleumäther scheidet sich nach dem Abdampfen eine gelbliche Flüssigkeit ab, deren Zusammensetzung zwischen der eines Tetrachlor- und eines Trichlorproduktes steht. Durch siedendes Wasser wird aus dem klebrigen Produkte das Chlor, welches als Salzsäure darin enthalten war, vertrieben und an Wasser eine ölige, bittere Substanz abgegeben, welche in Äther wenig, in Alkohol und Wasser leicht löslich ist; dieses Verhalten erinnert an das des Mesitylenglycerins. Es ist also wahrscheinlich, dafs dieses bittere Öl in der Haupsache aus *Durolglycerin* besteht, welches das höhere Homologe des *Mesicerins* ist.

Aus dem Obigen folgt, dafs bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Durol zwei chlorierte Äther, $C_6H_2{<}^{CH_3}_{(CH_2Cl)_3}$ und $C_6H_2(CH_2Cl)_4$ gebildet werden. Man darf hiernach annehmen, dafs das Perchlorid in gleicher Weise die Seitenketten der Methylbenzole angreift.

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf fette Kohlenwasserstoffe. Äthylenchlorid wurde mit soviel Phosphorperchlorid, als zur Umwandlung des ersteren in das Tetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$, nötig ist, auf 190° erhitzt. Der Inhalt der Röhren war farblos. Das Phosphorchlorür wurde verjagt, der feste trockne Rückstand mit Wasser versetzt und zweimal destilliert. Auf diese Weise sammelte man eine zwischen 121—133° und eine andere, zwischen 133—146° übergehende Substanz. Die erste bestand hauptsächlich aus dem Trichlorid, $C_2H_3Cl_3$, die zweite, in reichlicherer Menge entstandene, aus dem Tetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$. Der Siedepunkt dieses Tetrachlorids kann durch Gegenwart einer gewissen Menge von Trichlorid nur erniedrigt werden. Demnach würde das bei dieser Reaktion entstandene Tetrachlorid bei dem Siedepunkte des symmetrischen Tetrachlorides, $CHCl_2.CHCl_2$, übergehen. Der Siedepunkt des unsymmetrischen Tetrachlorides, $CH_2Cl.CCl_3$, und des Trichlorides liegen dagegen nahe bei 123°. Hieraus folgt, dafs auch in der fetten Reihe das Phosphorperchlorid immer zu symmetrischen Substitutionen führt.

Die Verbindung $C_2H_2Cl_4$ widersteht der Einwirkung des siedenden Wassers acht Tage lang, trübt sich aber, wenn man auf 175° erhitzt oder mit Natriumcarbonat versetzt. (C. r. **102.** 1075—77. [10.*] Mai.)

Serrant, *Über die Sozolsäure oder orthoxyphenylschweflige Säure.* Diese Säure hat der Vf. früher (**85.** 579) mit dem kürzeren Namen *Aseptol* bezeichnet. Da die Endung: *ol* an Phenol erinnert, während es sich hier um eine wohlcharakterisierte Säure handelt, so schlägt er dafür den Namen *Sozolsäure* (von *σώζω*) vor und wird diesen Namen für seine späteren Publikationen beibehalten.

Die Sozolsäure ist nicht nur, wie bereits erwähnt, in Wasser in jedem Verhältnis löslich, was man von dem Phenol nicht sagen kann, sondern verbindet sich auch mit Basen zu wohl charakterisierten Salzen. Sie ist eine wirkliche Säure und besitzt alle Funktionen einer solchen. Ihre Acidität und ihre grofse Löslichkeit, Eigenschaften, welche ihr gestatten, die ammoniakalischen Basen zu sättigen, erklären ihre antiseptische Wirkung. — Die antiseptische Wirkung einer Substanz scheint aber auch wesentlich von dem Anhydrid abzuhängen, welches sie bilden kann, und diese Anhydridbildung findet nur bei

den Orthoverbindungen statt. So wirkt die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure antiseptisch, die p-Oxybenzoësäure nicht. Ebenso ist die orthoxyphenylschweflige oder Sozolsäure ein energisches Antiseptikum, während die Parasäure diese Eigenschaft durchaus nicht besitzt.

Die Sozolsäure übertrifft hierin sowohl die Salicylsäure als auch die Carbolsäure. Die Formel der Sozolsäure $C_6H_4(OH)^1(SO_2)^2(OH)^2$, in welcher das Radikal Sulfuryl SO_2, das Radikal CO der Salicylsäure $C_6H_4(OH)^1(COOH)^2$ ersetzt, zeigt die Analogie dieser Körper und erklärt die gröfsere chemische Energie der Sozolsäure. Die o-Sulfosäuren (Sozolsäure) und die o-Carbonsäuren (Salicylsäure) zeigen gegen Farbstoffindikatoren ihre Phenolfunktionen nicht, während die Parasäuren von derselben Formel sich diesen Reagenzien gegenüber wie zweibasische Säuren verhalten und sowohl ihre Phenolfunktionen, als auch ihre Sulfo- und Carbonfunktionen deutlich erkennen lassen.

In physiologischer Hinsicht besteht zwischen Salicylsäure und Sozolsäure insofern ein Unterschied, als sich jene wegen ihrer so geringen Löslichkeit im Körper anhäufen kann, während diese, da sie vollkommen löslich ist, keine irgendwie geartete Störung veranlafst, sondern rasch und vollständig wieder eliminiert wird.

Was die Differenz in der chemischen Wirkung zwischen der Sozolsäure und der Carbolsäure betrifft, so lässt sich diese mit Hilfe eines sehr einfachen Versuchs darthun. Man füllt einen Ballon mit Ammoniakgas und bringt ein Stück rotes Lackmuspapier hinein, welches sofort gebläut wird. Fügt man jetzt Carbolsäure hinzu, so verschwindet der Ammoniakgeruch vollständig, aber das Lackmuspapier bleibt blau, woraus zu schliefsen ist, dafs die Carbolsäure nur den Geruch des Ammoniaks beseitigt oder maskiert hat, das Ammoniak selbst aber noch nicht in freiem Zustand existiert. Bringt man dagegen statt der Carbolsäure Sozolsäure in den Ballon, so verschwindet der Ammoniakgeruch ebenfalls, zugleich aber auch das Ammoniak selbst, da rotes Lackmuspapier jetzt nicht mehr gebläut wird. Demnach wirkt die Carbolsäure wie ein neutrales, die Sozolsäure aber wie ein saures Phenol.

Bei den zahlreichen Versuchen, die der Vf. mit der Sozolsäure, Carbolsäure und Salicylsäure ausgeführt hat, hat sich die erste stets den beiden anderen in antiseptischer Hinsicht bedeutend überlegen gezeigt. Die Versuche können mit Wasser, Harn, Fleisch, verdorbenen Fleischresten, Bier, Leim angestellt werden, so ist der Erfolg immer derselbe. Hierzu kommt noch der Umstand, dafs die Sozolsäure zu ihrer Anwendung nicht, wie die Carbolsäure, Alkohol verlangt; man löst sie einfach in Wasser, was jedenfalls bequemer und besonders für die therapeutische Benutzung von Wichtigkeit ist. Endlich bemerkt der Vf., dafs für die industrielle Darstellung der Sozolsäure Methoden, die bald veröffentlicht werden sollen, gefunden sind, wodurch sich dieselbe zu einem beträchtlich niedrigerem Preise wird erlangen lassen, als die Carbolsäure.

Die Sozolsäure ist bereits nach des Vf. Angaben in mehreren Industrien, z. B. in der Weifsgerberei, in der Darmsaiten-, Pergament- und der Leimfabrikation angewendet worden, wo sie sich nicht nur für die Beseitigung des üblen Geruches, sondern auch für die Konservierung der Rohmaterialien sehr nützlich erwiesen hat. Nach anderen, bereits publizierten Versuchen darf man voraussehen, dafs sie auch grofse Dienste in der Medizin und Chirurgie, sowie in der Hygieine leisten wird. (C. r. **102.** 1079—1082. [10.*] Mai.)

Ph. de Clermont und **P. Chautard.** *Über die Verbindung des Chinons mit den Phenolen der Benzolreihe.* 1. *Phenochinon.* Die Vff. haben die Einwirkung von Säurechloriden auf diesen Körper studiert. Bringt man das Phenochinon mit einem grofsen Überschufs von Acetylchlorid in Berührung, so tritt eine reichliche Entwickelung von Salzsäure ein, das Gemenge erhitzt sich stark und entfärbt sich vollständig. Nach Austreibung des überschüssigen Acetylchlorid geht bei der Destillation ein Teil bei 190° über. Dieser besteht aus Phenylacetat $C_2H_3C\text{-}O\text{-}C_6H_5$. Der Rückstand erstarrt im Vakuum über Natronkalk nach langer Zeit zu einer Krystallmasse, welche nach genügender Reinigung Monochlormonoacetylhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)(OC_2H_3O)$, giebt. Derselbe krystallisiert bald in seideglänzenden Schuppen, bald in rechteckigen, sehr schönen Prismen von mehreren Millimetern Länge, welche vollkommen durchsichtig sind und bei 62° schmelzen.

Acetylbromid und Benzoylchlorid geben unter gleichen Bedingungen analoge Resultate.

II. *Verbindungen des Chinons mit den zweiatomigen Phenolen.* Das Chinhydron und das Resochinon sind schon bekannt; die Vff. haben die dritte isomere Verbindung dargestellt, indem sie von dem Brenzkatechin ausgingen. Man erhält dieselben mit der gröfsten Leichtigkeit, indem man gleiche Moleküle Brenzkatechin und Chinon in gesättigten ätherischen Lösungen mischt. Nach 24 Stunden scheiden sich Krystalle von der Form des Brenzkatechinchinons $C_6H_4(OH)O\text{-}O\text{-}C_6H_4(OH)$ aus; dunkelgrüne Nadeln, welche bei 153° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung sublimieren. Diese Verbindung

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

wird durch Basen und Säuren sehr leicht verändert und durch gasförmige schweflige Säure in ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon zersetzt.

Die drei isomeren Verbindungen des Chinons mit den Dioxybenzolen werden sehr wahrscheinlich durch Alkylchloride in Ätherderivate des Hydrochinons und des Phenols, welches in der Verbindung präexistiert, zersetzt.

III. *Verbindungen des Chinons mit den dreiatomigen Phenolen. Pyrogallochinon.* Dieser Körper wurde von WICHELHAUS erhalten, welcher ihn in die folgende Reihe stellt:

Phenochinon	$C_{18}H_{14}O_4$
Chinhydron	$C_{18}H_{14}O_6$
Pyrogallochinon	$C_{18}H_{14}O_8$
Purpurogallin	$C_{18}H_{14}O_9$

Die Vff. haben das Pyrogallochinon nach den Angaben von WICHELHAUS von neuem dargestellt, nämlich durch direkte Einwirkung von Pyrogallussäure auf Chinon; sie haben es dann mit dem Purpurogallin verglichen, welches sie durch Oxydation des Pyrogallols erhielten, und so wurde konstatiert, dafs die beiden Körper identisch sind und ein und dasselbe Oxydationsprodukt der Pyrogallussäure bilden. Die Benennung Purpurogallin mufs demnach aufgegeben werden.

Die Identität der Einwirkung des Chinons und der Oxydationsmittel auf Pyrogallol mufste zu der Annahme führen, dafs die erste Phase der Oxydation dieses Körpers in seiner Umwandlung in Chinon besteht. WICHELHAUS ist durch die Resultate der Analyse veranlafst worden, dem Pyrogallochinon die Formel $C_{18}H_{14}O_8$ zu geben und sie von der des Purpurogallins zu unterscheiden. Dies rührt jedenfalls daher, dafs er keine ganz reine Substanz unter den Händen gehabt hat. Übrigens ist die Formel $C_{19}H_{14}O_8$, welche einer Addition von 2 Mol. Pyrogallol mit 1 Mol. Chinon, weniger 2 Atome Wasserstoff entspricht, durchaus unannehmbar, zunächst weil niemals Wasserstoffentwicklung bei der Reaktion eintritt, und in zweiter Linie, weil die Formel der Thatsache keine Rechnnng trägt, dafs Austritt von Kohlenstoff stattfindet.

In der That, wenn man bei Ausschlufs von Luft über der Quecksilberwanne zwei Lösungen von Pyrogallol und Chinon mischt, so erhält man in kurzer Zeit eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure (mehr als 200 ccm) aus einigen Grammen Substanz. Es sind das Pyrogallochinon und die Kohlensäure nicht die einzigen Produkte der Reaktion, sondern es entstehen noch andere Körper, welche die Vff. bisher nicht isolieren konnten.

Das Pyrogallochinon unterscheidet sich durchaus von den Verbindungen des Chinons mit den übrigen Phenolen, sowohl durch sein physikalisches Verhalten, als auch durch seine Reaktionen.

Alkylchloride, welche die Phenochinone sehr leicht zersetzen, sind auf jenes ohne Einwirkung, und im allgemeinen ist es beständiger, als diese Körper. Da es nach seinen physikalischen Eigenschaften ein Chinonkörper ist, und wie seine Substitutionsprodukte zeigen, vier Hydroxyle enthält, so schlagen die Vff. die Konstitutionsformel $C_{10}H_6(OH)_2—O_2—O—O_2—C_{10}H_8(OH)_2$ vor.

Phlorochinon. Bringt man 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Chinon in ätherischer Lösung zusammen, so tritt Verbindung beider in der Kälte ein, und man erhält sehr leicht ein schön krystallisiertes Produkt, welches nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung des Phlorochinons: $C_6H_4O_2—2[C_6H_3(OH)—O]$ hat.

Es bildet schöne rechtwinklige, im auffallenden Lichte rote, im durchfallenden grüne Tafeln, läfst sich unzersetzt nicht sublimieren, wird durch Säuren und Basen zersetzt und durch schweflige Säure in Hydrochinon und Phloroglucin zerlegt. Im Gegensatz zu der Bildung des Pyrogallols findet bei der des Phlorochinons keine Gasentwicklung statt, und letzteres ist in allen Punkten mit den anderen Phenochinonen zu vergleichen. (C. r. **102.** 1072—75. [10.*] Mai.)

E. Schulze und **A. v. Planta,** *Über das Vorkommen von Vernin im Blütenstaub von Corylus avellana und von Pinus sylvestris.* Beide Pollenarten sind sehr reich an stickstoffhaltigen Körpern und enthalten auch beträchtliche Mengen Rohrzucker (der Haselpollen 14,7, der Kieferpollen 11,24 p. c.). Zur Abscheidung des Vernins wurde der Pollen mit Wasser übergossen und etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Den filtrierten wässerigen Extrakt versetzte man zuerst mit Bleiessig in möglichst geringem Überschufs, sodann (nach Entfernung des Bleiniederschlags) mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Den durch dieses Reagens hervorgebrachten Niederschlag wusch man mit kaltem Wasser aus, rührte ihn sodann in Wasser auf und zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und im Wasserbade auf ein geringes Volum eingedunstet.

Nach dem Erkalten schied sich aus derselben Vernin aus, hier wie in anderen Fällen zunächst in amorphem Zustande. Vom Haselpollen wurden 1300 g für die Extraktion verwendet; der Extrakt lieferte ungefähr 1 g Vernin. Dasselbe bildete als Rohprodukt eine grauweisse Masse, welche sich in heifsem Wasser unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes auflöste. Aus dieser Lösung schied es sich beim Erkalten gröfstenteils in amorphem Zustande wieder aus; doch waren der amorphen Substanz einige feine Krystalle beigemengt. Es war mehrmaliges Umkrystallisieren nötig, um es ganz in die krystallinische Form überzuführen. Es stimmte nun im Aussehen vollständig mit dem aus anderem Material gewonnenen Vernin überein und zeigte dieselben Reaktionen wie dieses. Die Silberverbindung wurde analysiert: $C_{19}H_{18}Ag_2N_8O_8$.

Zur weiteren Bestätigung der Identität der gewonnenen Substanz mit dem Vernin wurde es mit Salzsäure gekocht, die erkaltete Lösung schied mit Ammoniak Guanin ab.

Diese Ergebnisse bestätigen also die früher ausgesprochene Anschauung, dafs das Vernin ein in den Pflanzen verbreiteter Stoff ist.

Zum Schlufs machen die Vff. noch einige Angaben über die Stoffe, welche im vorliegenden Falle in den bei Verarbeitung der Quecksilberniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten neben Vernin sich vorfanden. *Asparagin* vermochten sie aus diesen Flüssigkeiten nicht zur Abscheidung zu bringen, weder bei Untersuchung des Hasel-, noch des Kiefer-pollens; dagegen waren Xanthinkörper vorhanden. Dieselben wurden aus den vom Vernin abfiltrierten Mutterlaugen durch stark mit Ammoniak versetzte Silberlösung gefällt. Die mit verdünnter Amoniakflüssigkeit ausgewaschenen Niederschläge lösten die Vff. in heifser verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,1; aus den filtrierten Lösungen erfolgten beim Erkalten krystallinische Ausscheidungen, welche abfiltriert, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Quantität derselben betrug bei Verarbeitung von 1300 g Haselpollen 0,667 g, bei Verarbeitung von 350 g Kieferpollen 0,335 g. Die im ersteren Falle erhaltenen Krystalle wurden unter Zusatz von verdünnter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelsilber abfiltrierte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und eingedunstet. Es schied sich eine in Wasser und Ammoniakflüssigkeit unlösliche Substanz aus, welche nach ihrem Verhalten für Guanin erklärt werden konnte. Die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken, gallertartigen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber abfiltrierte Lösung lieferte beim Verdunsten eine in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Substanz, welche beim Eindunsten der Lösung sich in Ringen an der Gefäfswand absetzte. Dafs diese Substanz *Hypoxanthin* war, darf wohl als wahrscheinlich bezeichnet werden; doch kann demselben *Adenin* beigemengt gewesen sein. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 316—30.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Marek, *Über den Einflufs der Reihenrichtung auf die Wärme- und Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens und die Entwicklung der Pflanzen.* (Journ. f. Landwirtsch. 1885. 357; SCHEIBL. N. Z. **16.** 254—56.)

L. Broekema und **Adolf Mayer,** *Über einen praktischen Fütterungsversuch zur Vergleichung von Sauerheu mit gewöhnlichem Heu.* (Landw. Vers.-Stat. **32.** 407—17.)

E. F. Ladd, *Zusammensetzung und relative Verdaulichkeit von Futterstoffen.* Zur Bestimmung der Verdaulichkeit wurden die vorher analysierten Futterstoffe mit einer Pepsinlösung, welche 0,2 p. c. Salzsäure und 5 g Pepsin pro Liter enthielt, bei 38—42° C. 14 Stunden lang behandelt, während der Nacht abgekühlt und dann 6 Stunden andauernd gekocht. Die Mischungen wurden filtriert, der Rückstand mit Wasser und dann Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet; in dem unverdauten Rückstande wurde nach KJELDAHL der Stickstoff bestimmt.

Tabelle I. zeigt die Zusammensetzung der analysierten Substanzen, Tabelle II. die Resultate der Verdauungsversuche. Die Rohalbuminoide sind aus dem Stickstoffgehalte mal 6,25 berechnet, die Reinalbuminate nach STUTZER's Kupferhydratmethode ermittelt. Die in Tabelle II. angegebene Nr. bezieht sich auf das in Tabelle I. unter der gleichen Nr. verzeichnete Futtermittel.

Tabelle I.

	Frische Substanz						Getrocknete Substanz					
	Wasser	Albumine N × 6,25	Rohfaser	Stickstofffreie Extraktivstoffe	Fett, Ätherextrakt	Asche	Albumin	Rohfaser	Stickstofffreie Extraktivstoffe	Fett, Ätherextrakt	Asche	Nr.
Klee	14,53	11,80	28,22	35,84	3,31	6,30	13,81	33,03	42,11	3,86	7,18	1
Gedämpft. Klee							14,34					2
Ordinäres Heu, gemischt	15,22	5,14	31,28	41,36	2,06	4,94	5,94	36,89	48,91	2,43	5,83	3
Heu, geringes	16,85	4,94	35,89	35,58	2,03	4,66	5,94	43,16	42,80	2,50	5,60	4
Futterkorn	56,49	3,40	15,46	20,64	1,30	2,71	7,81	35,54	47,44	2,98	6,23	5
Soja hispida	21,23	8,42	22,34	38,29	1,35	8,37	10,69	28,35	48,59	1,75	10,62	6
Weizenkleie	13,72	13,69	10,52	53,09	2,86	6,12	15,87	12,19	61,53	3,32	7,09	7
Glutenmehl	8,25	30,16	2,78	52,79	5,16	0,86	32,87	3,03	57,54	5,62	0,94	Von der American Glucose Co. 8
Stärkeausschuſs	63,60	7,66	3,68	20,78	4,04	0,24	21,06	10,10	57,08	11,11	0,65	Von der American Glucose Co. 9
Stärkefutter	6,00	16,04	13,02	58,14	6,08	0,72	12,50	12,43	65,11	9,45	0,51	Von der American Glucose Co. 10
Kornfutt., Wurz.	8,55	9,85	5,76	62,91	11,21	1,92	10,75	6,20	68,64	12,23	2,10	11
,, Hülsen	6,12	7,04	13,26	64,55	7,53	1,50	7,50	14,12	68,70	8,02	1,60	12
Leinsamenmehl	8,07	31,71	12,31	34,38	8,20	5,33	34,50	13,39	37,40	8,92	5,79	alt. Prozeſs 13
„	8,55	32,35	13,77	38,13	2,13	5,07	35,37	15,06	41,70	2,33	5,54	neuer Proz. 14
Baumwollsamenmehl	18,52	35,21	5,74	21,66	12,32	6,55	43,21	7,31	26,32	15,12	8,04	15
desgl. gekocht	18,52	34,82					42,73					16
Kornmehl	12,21	10,86	2,24	68,23	5,06	1,40	13,37	2,55	77,78	5,77	1,59	17
desgl. gekocht	12,21	9,88	2,90	69,77	3,85	1,39	11,25	3,31	70,48	4,38	1,58	18
Erbsenmehl	12,08	21,37	11,06	52,02	0,86	2,61	24,31	12,58	59,17	0,97	2,97	19
Gestoſsner Hafer	10,09	11,63	16,57	53,98	4,49	3,24	11,87	22,33	58,51	3,90	3,39	20
Kornmehl	8,01	9,61	2,14	73,80	4,98	1,47	10,41	2,33	80,35	5,41	1,50	21
desgl. gekocht	8,01	9,09	2,27	75,80	3,52	1,31	9,87	2,47	82,39	3,85	1,42	22
Kornmehl	15,80	10,31	1,58	67,64	3,62	1,05	12,25	1,88	80,33	4,30	1,24	23
desgl. gedämpft	15,80	9,99	3,88	67,42	1,44	1,57	11,87	4,61	79,93	1,71	1,87	24
Weizen	12,80	13,00	3,76	67,40	1,64	1,40	14,93	4,31	77,28	1,88	1,60	25

Tabelle II.

	Prozente von Rohalbuminoiden	Prozente von Reinalbuminoiden	Prozente von Unverdautem	Prozente der verdauten Rohalbuminoide	Prozente der verdauten Reinalbuminoide	Nr.
Verdaut durch Flüssigkeit vom Schweinemagen.						
Klee	13,81	10,03	3,62	73,75	63,91	1
Verdaut durch Pepsinlösung						
Gedämpfter Klee . . .	14,34		6,70	53,27		2
Ordinäres Heu, gemischt .	5,94		2,09	35,32		3
Heu, geringes	5,94	5,44	2,51	57,69	53,86	4
Futterkorn	7,81	5,88	2,89	63,00	50,83	7
Soja hispida	10,68	9,56	2,57	75,92	73,11	6

	Prozente von Rohalbuminoiden	Prozente von Reinalbuminoiden	Prozente von Unverdautem	Prozente der verdauten Rohalbuminoide	Prozente der verdauten Reinalbuminoide	Nr.
	Verdaut durch Pepsinlösung					
Weizenkleie	15,87	13,00	2,65	83,27	79,61	7
Glutenmehl	32,87		5,51	83,23		8
Stärkeausschufs . . .	21,06		5,60	73,43		9
Stärkefutter	12,50	12,68	4,89	60,80	61,36	10
Kornfutter (Wurzel) . .	10,75		4,54	57,98		11
„ (Hülsen) . .	7,50		2,28	69,71		12
Leinsamenmehl . . .	34,5	33,13	3,61	89,52	89,10	13 alter Prozefs
„ . . .	35,37	32,19	7,62	78,44	76,33	14 neuer „
Baumwollsamenmehl . .	43,21	40,25	5,30	87,73	86,83	15
Desgl. gekocht . . .	42,73		11,19	73,84		16
Erbsenmehl	24,31	20,19	2,75	88,69	86,38	19
Gestofsener Hafer . . .	11,87	10,31	2,15	81,89	79,14	20
Kornmehl	10,41	7,64	2,85	72,58	64,00	21
Desgl. gekocht . . .	9,87	7,61	3,64	63,16	52,17	22
Weizen	14,93	8,81	1,93	87,07	78,09	25
Kornmehl	12,25	8,81	3,57	70,85	59,48	23
Desgl. gedämpft . . .	11,81	8,81	3,58	69,79	59,35	24
Kornmehl	12,37	9,41	3,87	68,63	58,87	17
Desgl. gekocht . . .	11,25	5,19	4,44	60,53	16,37	18

Es zeigt sich, dafs die Futtermittel im rohen Zustande verdaulicher sind, als die gedämpften und gekochten. Vf. behauptet, dafs das Fett der letzteren in Äther teilweise unlöslich geworden ist und durch Säuren oder Alkalien in der Konzentration, wie man diese bei der Rohfaserbestimmung anzuwenden pflegt, nicht mehr angegriffen werde. (Amer. Chem. Journ. **8.** 47—51.)

F. Hoppe-Seyler, *Über Blutfarbstoffe und ihre Zersetzungsprodukte.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 331—35. Mai. Strafsburg.)

Kleine Mitteilungen.

Über das Hypnon, $C_6H_5—CO—CH_3$, von E. Merck. Hypnon ist der terminus technicus, welchen Dujardin-Beaumetz und Bardet einem zusammengesetzen Keton (Phenylmethylketon) beigelegt haben. Dasselbe ist seiner physiologischen Wirkung nach von Porof und Nencki studiert und als hervorragendes Hypnoticum bezeichnet worden. Nach den genannten Autoren soll sich das Hypnon im Organismus in Kohlensäure und Benzoësäure umwandeln und schliefslich im Harn in Form hyppursaurer Salze zu finden sein.

Bei Tieren fielen die Versuche Dujardin's negativ aus; es entstand kein hypnotischer Zustand, sondern Starre, die nach Darreichung von 0,5—1 g nach 5—6 Stunden den Tod zur Folge hatte. Auch Grasset konnte bei Affen auf subkutanem Wege keinen Schlaf erzeugen, wohl aber gelang ihm dies, als er intratracheale Injektionen von 0,25 g Hypnon anwandte; der Schlaf dauerte nur kurze Zeit an; trat aber sicher ein. Grasset ist der Ansicht, dafs das Mittel durch die Lungen leichter resorbiert wird, als auf subkutanem Wege. . .

In Dosen von 0,05—0,15 g, gemischt mit etwas Glycerin und verabreicht in Gelatinekapseln, ruft das Hypnon bei Erwachsenen einen tiefen Schlaf hervor. Besonders bei Alkoholikern soll dasselbe den Paraldehyd und das Chloralhydrat an Wirksamkeit übertreffen. Das Präparat setzt die funktionelle Erregbarkeit des Gehirns herab, welchem Umstande es seine hypnotische Wirkung

verdankt. Da indes das Hypnon nach LABORDE die Erregbarkeit des Vagus stark vermindert, den Blutdruck herabsetzt und den Respirationsrhytmus alteriert, so wird sich Vorsicht bei Anwendung des neuen Arzneimittels empfehlen. (Cirkular des Vfs; Pharm. Ztschr. f. Rufsland. **25**. 202—203.)

Über Lanolin, von G. VULPIUS. Vom pharmazeutisch-chemischen Standpunkt aus liegt zur ausschliefslichen Verwendung einer bestimmten Lanolinsorte kein ausreichender Grund vor, wenn das Lanolin nur folgenden Anforderungen gerecht wird. Es soll nicht ausgesprochen gelb gefärbt erscheinen, beim Kneten mit Wasser sein Gewicht etwa verdoppeln, mit Natronlauge erwärmt kein Ammoniak entwickeln, beim Ausschmelzen mit 5 Tln. Wasser im Dampfbade nach einer halben Stunde schaumfrei erscheinen, dabei mindestens 70 p. c. eines bei 38—40° schmelzenden gelbbraunen Fettes liefern, während das Schmelzwasser klar sein und, bei 100° eingedampft, nicht über 0,2 p. c. des Lanolins Rückstand hinterlassen soll. Endlich mufs beim Überschichten von 5 ccm Schwefelsäure mit einer Lösung von 0,05 g Lanolin in 5 ccm Chloroform an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine lebhaft braunrote Färbung entstehen.

Ob die Erfüllung dieser Postulate genügen wird, dem Lanolin überhaupt eine bleibende Stätte im Arzneischatze zu erhalten, oder ob vielleicht das Lanolin nur eine Etappe auf dem Rückwege vom Paraffin zu dem wohl seiner Zeit etwas gar zu leicht preisgegebenen Adeps suillus simplex oder benzoinatus bedeutet, diese Frage kann und soll hier nicht entschieden werden, denn ihre Beantwortung ruht lediglich in der Hand der Ärzte, und wird sich wohl besonders danach richten, ob die beobachtete, ungewöhnlich leichte Resorbierbarkeit des Wollfettes und damit auch der diesem beigemengten Arzneikörper durch die Hautdecke allgemeine Bestätigung findet. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 292—99.)

Zur Kalidüngung, von M. MÄRCKER. Der Vf. hat im Auftrage des Düngerausschusses der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft einen eingehenden Bericht über die Resultate der Anwendung von Kaïnit in der Praxis veröffentlicht, an dessen Schlufs derselbe folgendes Resumé giebt:

1. Die Düngung mit Kaïnit erwies sich am lohnendsten, wenn organische, stickstoffhaltige Körper, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk im Boden, unter Hinzufügung wirksamer Phosphate in reichlicher Menge vorhanden waren. Ob diese stickstoffhaltigen Körper in der Form kalkreichen Niederungsmoores, oder einer unterzupflügenden Grunddüngung, oder einer Leguminosenstoppel oder aber des Stalldüngers bestehen, ist zur Sache gleich; die Ausnutzung des organischen Stickstoffes wird auf diese Weise erheblich vermehrt.

2. Die Kaïnitdüngung auf kalkreichem Moorboden und auf Moordammkulturen zu Getreide, Hackfrucht und Handelsgewächsen erwies sich nur dann hoch lohnend, wenn die entsprechende Menge Phosphorsäure, sei es als Superphosphat, sei es als Präzipitat, beigegeben wurde. Das Verhältnis ist ca. $4^1/_2$ Ctr. Kaïnit und 30 Pfd. Phosphorsäure pro Morgen. Im übrigen giebt hier, wie überall, eine volle Düngung, welche den Boden nach Entnahme der vollen Ernte reicher als zuvor hinterläfst, nach Mafsgabe der Rechnung, die höchsten Reinerträge. Dämme auf kalkarmen Hochmoorböden müssen vorher gekalkt oder gemergelt werden.

3. Eine einseitige Kaïnitbildung auf leichtem Sandboden ohne Zugabe von Phosphaten erwies sich nur lohnend zu Lupinen, Spörgel, Seradella und auf manchen Moorwiesen. Zeit der Ausstreuung Januar bis Februar: Quantum ca. 3 Ctr. pro Morgen.

4. Eine Kaïnitphosphatdüngung lohnte zu Erbsen, Bohnen und Klee; nach diesen bereichernden Vorfrüchten machte sich die Kaïnitphosphatdüngung zu Halmgetreide gut bezahlt auf gemergeltem oder kalkhaltigem Boden; auf ungemergeltem, kalkarmen Boden weniger. Zeit der Ausstreuung vor der Saat, entweder unterzupflügen oder einzueggen. Menge ca. 3 Ctr. pro Morgen neben 20 Pfd. Phosphorsäure.

5. Eine Kaïnitdüngung zu Kartoffeln, Tabak und Zuckerrüben verringerte die Güte dieser Früchte; solches war weniger der Fall, je früher die Ausstreu erfolgt war (August-September des vergangenen Jahres). Die Güte dieser Früchte litt nicht, wenn eine reichliche Kaïnitdüngung zu den Vorfrüchten derselben gegeben worden war. Als solche Vorfrüchte vertrugen Erbsen, Lupinen, Seradella eine Düngung von 6 Ctr. pro Morgen ohne Schaden.

6. Das Zusammenballen des Kaïnits wurde verhindert durch Zumengen von 10—25 p. c. Superphosphat; von dieser Mischung genügte die Zwischenstreu von $^1/_2$ Pfd. täglich pro Stück Grofsvieh auf den Stalldünger, um die Ausnutzung des letzteren zu vermehren.

7. Ein Erhärten des Kaïnits wurde ebenfalls verhindert durch Beimengung von $2^1/_2$ p. c. Torfmüll; diese Mischung wird auf Wunsch von den Kaïnitwerken ausgeführt. Das Verfahren empfiehlt sich, wenn der Kaïnit längere Zeit auf Lager behalten werden soll oder in Säcken einen längeren, namentlich Wassertransport zu erleiden hat.

Den „Erfahrungen", wie solche auf der vom Ingenieur BECK bearbeiteten Kaïnitkarte abgedruckt stehen, fügt SCHULTZ-LUPITZ hinzu, dafs ein ausgiebiger Regenfall, möglichst 100 mm per Monat, von denen nicht zu viel abfliefsen darf, auf Sandboden und in der Schofs- und

Blüteperiode fallend, die rentable Anwendung des Kaïnits in hohem Grade günstig beeinflufst. Vermöge des Kaïnits und wirksamen Phosphates ist man im stande, die Stickstoffwirtschaft in Boden und Stall nach Willkür zu beeinflussen und den organischen Stickstoff zu konservieren, hat aber dafür zu sorgen, dafs die durch den Kaïnit beschränkte, ja zuweilen völlig aufgehobene Salpeterbildung im Boden vermöge der Anwesenheit von Kalk baldigst wieder hergestellt wird, um „Schaden" zu vermeiden.

Zu diesen Prozessen ist die Anwesenheit von Wasser Bedingung. In SCHULTZ'S erster Veröffentlichung schon findet sich solches ausgesprochen mit den Worten: „Der Proteus ist der Unterthan des Poseidon". (Landw. Post 1886. 70—71.)

Neue Methode der Cocaïndarstellung, von VIGNON. Eine sehr einfache und, wie es scheint, praktische Methode der Darstellung von Cocaïn empfiehlt Vf. Die Cocablätter werden 48 Stunden lang in einer 20 prozentigen Lösung von kohlensaurem Natron maceriert, dann getrocknet und in einem geeigneten Extraktionsapparate 48 Stunden lang mit Benzin behandelt. Dieses löst das durch das Natriumcarbonat isolierte Cocaïn auf. Diese Lösung wird mit Wasser, welches 10 p. c. Salzsäure enthält, geschüttelt, wodurch salzsaures Cocaïn entsteht, welches sich in dem Wasser löst. Die Farbsubstanzen, sowie die harzigen Teile bleiben im Benzin gelöst. (Pharm. Post; Ind.-Bl. **23.** 135.)

Gewinnung von Phosphaten aus phosphorhaltigem Eisen mittels Alkalisulfat, von LUIGI IMPERATORI. Ferrophosphor wird mit Natriumsulfat in einem rotierenden Sodaofen geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Stücke gebrochen und mit Wasser ausgelaugt. Bei dem Auslaugen bildet sich ein Rückstand von Schwefeleisen und Eisenoxyd. Aus der eingedampften Lösung krystallisiert Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Durch Einwirkung von Rauchgasen wird letzteres zerlegt:

$$2Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = 2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3.$$

Die Masse wird in warmem Wasser gelöst und die Lösung zum Krystallisieren gebracht. Zuerst krystallisiert Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, während die Mutterlauge noch Krystalle von Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, liefert. Auch kann man das Na_3PO_4 mit Schwefelsäure behandeln behufs Gewinnung von Phosphorsäure und Natriumsulfat. (D. P.).

Inhalt: Amat, L., Pipette zur Best. des spez. Gewichtes von Flüssigkeiten 514. — Barthel, Extraktionsapparat 515. — Broekema, L., und A. Mayer, Fütterung mit Heu 524. — Clermont, Ph. de, und P. Chautard, Verbindung des Chinons mit Phenolen 522. — Coleman, J. J., Verwend. v. Eisen zu galvanischen Batterien 514. — Colson, A., und H. Gautier, Einw. von Kohlenwasserstoffen auf Phosphorpentachlorid 520. — Cramer, C., Beweglicher Objekttisch 514. — Duclaux, E., Ranzigwerden der Butter 518. — Franchimont, A. P. N., Einwirk. der Salpetersäure auf Säuren 516. — Girard, J. de, Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Chloralhydrat 519. — Helmholtz, R. v., Dämpfe und Nebel 513. — Hoppe-Seyler, F., Blutfarbstoff 526. — Imperatori, L., Gewinn. von Phosphaten aus phosphorhalt. Eisen mittels Alkalisulfat 528. — Keiser, E. H., Stickoxydul und Stickoxyd 516. — Ladd, E. F., Verdaulichkeit von Futterstoffen 524. — Lecoq de Boisbaudran, Austrium 516. — Märcker, M., Kalidüngung 527. — Marek, Wärme d. Bodens 524. — Merck, E., Hypnon 526. — Norton, L. M., und C. W. Andrews, Einw. v. Hitze auf flüssige Paraffine 517. — O'Sullivan, C., Zucker von Getreidesamen 519; Raffinose in der Gerste 519. — Ramsay, W., und S. Young, Spann. der Quecksilberdämpfe 513. — Salzmann, F., Thermoelektr. Mafsbestimm. 513. — Schiefferdecker, P., Mikrometerschraube der Mikroskope 514. — Schjerning, W., Absorpt. der ultravioletten Lichtstrahlen durch opt. Gläser 513. — Schulze, E., und A. v. Planta, Vernin in Corylus und Pinus 523. — Schulze, R., Pyknometer 513. — Serrant, Sozolsäure 521. — Smith, W., J. F. H. Coutts und H. E. Brothers, Phenole des Gebläseofenteers 520. — Stuart, Ch. M., Nitrobenzalmalonsäuren 517. — Vignon, Darst. von Cocaïn 528. — Vulpius, G., Lanolin 527. — Wien, W., Beugung des Lichtes 513. — Willgerodt, C., Thiophenhalt. Benzol 519.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Juli 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

S. Wroblewski, *Über die Dichte der flüssigen atmosphärischen Luft und ihrer Komponenten, und über das Atomvolum des Sauerstoffes und Stickstoffes.* Der Vf. hat die Dichte der flüssigen Gase dadurch bestimmt, daſs er die Gasmenge maſs, welche, nachdem sie verflüssigt war, ein Reservoir von bekanntem Volum füllte. Durch geeignete, zu diesem Zwecke konstruierte Apparate konnten diese Dichten sowohl unter hohem Drucke in der Nähe der kritischen Temperatur, als auch im Vakuum und bei so niedrigen Temperaturen bestimmt werden, wie man sie durch Verdampfung von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff erhält.

I. Alle Versuche des Vf's. über die Dichte des Sauerstoffes lassen sich durch die Formel:

$$d = 1{,}212 + 0{,}00428\,T - 0{,}000\,052\,9\,T^2$$

ausdrücken, in welcher d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4°, und T die absolute Temperatur bedeutet.

Nachdem das erwähnte Reservoir gefüllt war, wurde das Gas bei hohen Temperaturen etwas stärker komprimiert, als zu seiner Verflüssigung nötig war. Bei niedrigen Temperaturen, ausgehend vom Siedepunkte, und unter atmosphärischem Drucke befand sich die Flüssigkeit nur unter dem Drucke seines gesättigten Dampfes. Die obige Formel kann nur Anwendung finden zwischen der kritischen Temperatur des Sauerstoffes: —118°, bei welcher die Dichte des Sauerstoffes gleich 0,6 ist, bis zu —200°, wo die Dichte unter einem Drucke von 20 mm 1,24 erreicht, also beträchtlich höher ist, als die des Wassers. Demnach ist das Atomvolum des Sauerstoffes, d. h. der Quotient aus dem Atomgewichte durch die Dichte, kleiner als 14 und nicht, wie Dumas angab, gleich 16.

II. Die folgende Tabelle resumiert das für den Stickstoff erhaltene Resultat. Sobald das Gas in der Nähe der kritischen Temperatur verflüssigt war, wurde es einem gröſseren Drucke ausgesetzt, als die Spannung des gesättigten Dampfes, welche jener Temperatur entspricht, beträgt.

Temperatur	Druck in Atmosphären	Spannung des gesättigten Dampfes in Atmosphären	Dichte, bezogen auf Wasser von 4°	Ausdehnungskoeffizient
—146,6°	38,45	32,2	0,4552	
—153,7°	30,65	20,7	0,5842	0,0311
—193,0°	1,00	1,0	0,83	0,007536
—202,0°	0,105	0,105	0,866	0,004619

Demnach nähert sich die Dichte dieses Gases, welche beim kritischen Punkte 0,44 be-

trägt, im Moment der Erstarrung (bei —203°) dem Werte 0,9. Das Atomvolum des Stickstoffes ist also etwa 15,5. Man erkennt hieraus, daſs in der berühmten Kurve der Atomvolume von MENDELEJEFF ein Minimum für den Sauerstoff zwischen dem Stickstoff und dem Natrium existieren muſs.

III. Die atmosphärische Luft, welche man für ein homogenes Gas halten könnte, verhält sich besonders bei niedrigen Temperaturen und schwachem Drucke wie ein Gemenge, dessen Komponenten bei der Kondensation verschiedenen Gesetzen folgen. Da die Zusammensetzung derselben in jedem Augenblicke eine andere ist, läſst sich die Dichte der flüssigen Luft weder unter Atmosphärendruck, noch im Vakuum bestimmen. Demnach hat der Vf. diese Dichte nur unter Bedingungen bestimmt, welche nicht allzusehr vom kritischen Zustande abweichen. Der für diesen Fall gefundene Wert differiert nicht von demjenigen, welchen man aus der Dichte des flüssigen Sauerstoffes und Stickstoffes berechnen kann. Er würde bei —146,6° und 45·Atmosphären 0,6 betragen. Der Versuch hat 0,59 ergeben. (C. r. **102.** 1010—12. [3.*] Mai.)

E. H. Amagat, *Über das Atomvolum des Sauerstoffes.* Wenn WROBLEWSKI in der vorstehenden Mitteilung zu dem Resultate gelangt, daſs das Atomvolum des Sauerstoffes beträchtlich unter 16° liegt, so weist der Vf. darauf hin, daſs er bereits in einer Arbeit vom 2. März 1885 zu derselben Schluſsfolgerung gelangt ist. In der That hat er nachgewiesen, daſs unter einem Drucke über 4000 Atmosphären die Dichte des Sauerstoffes höher als 1,25° ist, und zwar bei 17°; WROBLEWSKI erhielt allein durch Abkühlung auf —200° eine Dichte von 1,24. Es ist wahrscheinlich, daſs durch die vereinigte Wirkung von Druck und Kälte eine noch höhere Zahl, und infolgedessen ein noch niedrigeres Atomvolum erhalten wird. Wenn dies der Fall ist, so würde man annehmen können, daſs im Einklange mit dem von DUMAS ausgesprochenen Gedanken der Schwefel, das Selen und das Tellur das gleiche Atomvolum besitzen, daſs dagegen das des Sauerstoffes zu dem dieser drei Elemente in einem einfachen Verhältnisse, wahrscheinlich von 1 : 2, stehen würde. Unter diesen Bedingungen würde die Gestalt, welche die Kurve von L. MEYER annähme, für das Fluor auf ein Atomvolum hinweisen, welches die Hälfte von dem des Chlors, Broms und Jods betragen würde. (C. r. **102.** 1100. [17.*] Mai.)

H. Moissan, *Über ein neues gasförmiges Phosphoroxyfluorid,* PFl_3O_2. Wenn man durch ein Gemenge von 4 Vol. Phosphortrifluorid und 2 Vol. Sauerstoff einen starken elektrischen Funken schlagen läſst, so tritt eine heftige Detonation ein. Das Volum vermindert sich, und man erhält ein Gas, dessen Eigenschaften von denen des Phosphortrifluorids verschieden sind. Das neue Gas raucht an der Luft, wird augenblicklich von Wasser absorbiert und zersetzt. Die dadurch entstehende Flüssigkeit enthält keine Spur einer phosphorigen Verbindung.

Sie scheidet keinen Schwefel aus einer warmen Lösung von schwefliger Säure ab und reduziert Silbersalze nicht, entbehrt also die Reaktionen, welche für das Phosphortrifluorid charakteristisch sind. Dagegen giebt sie mit ammoniakalischer Magnesiumlösung sofort einen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat und scheidet beim Kochen mit Nitromolybdänlösung einen reichlichen gelben Niederschlag ab.

Der neue Körper, welcher sich hiernach mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure spaltet, muſs nach seiner Bildungsweise die Formel PO_2Fl_3 haben und nach der Gleichung:

$$PFl_3 + O_2 = PFl_3O_2$$

entstehen. Er bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von 2 Vol. Phosphortrifluorid und 1 Vol. Sauerstoff über leicht erhitztem Platinschwamm leitet.

Das Phosphoroxyfluorid ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche, durch Wasser unter Wärmeentwicklung absorbierbar, giebt in Berührung mit Luft weiſse Rauchwolken und greift in völlig trocknem Zustande das Glas nicht an, es läſst sich leichter kondensieren, als die Phosphorfluoride. Während das Phosphortrifluorid bei 40 Atmosphären und —10°, und das Pentafluorid bei 23 Atmosphären und 16° flüssig wird, genügt für das Oxyfluorid ein Druck von 15 Atmosphären bei 16°. Komprimiert man auf 50 Atm., so beobachtet man nach rascher Entspannung das Auftreten eines weiſsen Schnees von festem Oxyfluorid. Unter gewöhnlichem Drucke wird es bei —50° flüssig, welche Temperatur man leicht durch rasches Verdampfen von Methylchlorid erhalten kann. Die Dampfdichte wurde gleich 3,68 und 3,75 gefunden (ber. 3,63); das Oxyfluorid wird durch wasserfreien Alkohol und durch eine saure oder alkalische Chromsäurelösung rasch absorbiert. (C. r. **102.** 1245—48. [31.*] Mai.)

Alex. Gorgeu, *Über Doppelsilikate des Aluminiums mit Kalium und Natrium.* Der Vf. hat durch Einwirkung von Kaolin, ($2SiO_2.Al_2O_3.2HO$), auf alkalische Haloidsalze und Carbonate, sowie auf geschmolzene kaustische Alkalien verschiedene Doppelsalze, wie

z. B. $2SiO_2.Al_2O_3.NaO$ und $2SiO_2.Al_2O_3.CaO$ etc. dargestellt und analysiert. (C. r. **102.** 1108—1110. [17.*] Mai.)

Alex. Gorgeu, *Einwirkung von Luft, Kieselsäure und Kaolin auf die alkalischen Haloidsalze.* Neue Darstellungsweise der Chlorwasserstoffsäure, des Chlors und des Jods. Einwirkung von Luft. Die alkalischen Bromide und Chloride verlieren beim Schmelzen unter Kirschrotgluthitze in einem Strome trockener Luft während 30 Minuten höchstens $^1/_{1000}$ ihres Gewichtes. Unter den gleichen Bedingungen erleidet das Kaliumjodid eine sechsmal stärkere Zersetzung, und das Natriumjodid in noch höherem Maſse.

In feuchter Luft sind die Gewichtsverluste des Chlorids und Bromids $^3/_{1000}$ bis $^6/_{1000}$; des Kaliumjodids $^{15}/_{1000}$ bis $^{20}/_{1000}$ und des Natriumjodids $^{50}/_{1000}$ bis $^{70}/_{1000}$.

Einwirkung von Kieselsäure und Kaolin. Die Kieselsäure und Sand wirken kaum auf die in einem Strome trockner Luft und bei Kirschrotglut geschmolzenen Chloride ein, und sehr schwierig bei Gegenwart von Wasserdampf; die Einwirkung von wasserfreiem Kaolin ist weit stärker. Kieselsäurehydrat bei Gegenwart von Wasserdampf wirkt besser als geglühtes, aber immer noch langsam. Kaolinhydrat zersetzt das Chlorid in beträchtlicher Menge. Die Bromide, z. B. das Natriumbromid, sind etwas empfindlicher gegen die Einwirkung von Kieselsäure und Thon, als die Chloride. Die Jodide und besonders das Natriumjodid erleiden eine weit raschere Zersetzung, als die Chloride und Bromide.

Die Zersetzungsprodukte variieren mit der Natur der einwirkenden Substanzen. Bei Anwendung von Kieselsäure entstehen wasserlösliche Silikate. Mit Kaolin erhält man eine Substanz, welche eine Verbindung des neutralen Doppelsilikates, $2SiO_2.Al_2O_3.NaO$, mit dem Haloidsalze ist; dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren (s. vorstehende Mitteilung). Der Vf. knüpft hieran Betrachtungen über den Alkaligehalt der Fumarolen und den Ursprung des Steinsalzes von Dieuze, worauf zu verweisen ist.

Neue Darstellungsweise von Salzsäure, Chlor und Jod. Erhitzt man ein Gemenge von gewöhnlichem Thon und Chlornatrium oder Kalium, so entwickelt sich bei Dunkelrotglühhitze Chlorwasserstoffsäure; fährt man bei Gegenwart von Wasserdampf zu erhitzen fort, so wird eine reichliche Menge Chlorid zersetzt, welche von der Menge der im Thon enthaltenen Thonerde abhängt. Bromide geben unter gleichen Umständen Bromwasserstoffsäure, Jodide dagegen nur Jod.

Wendet man wasserfreien Thon an und glüht in einem Strome trockner Luft, so entwickelt sich viel Chlor, resp. Brom oder Jod, allein die Reaktion ist langsamer, als jene.

Der Vf. hat Versuche im allgemeinen angestellt, um zu sehen, ob diese Zersetzungsweise für die Industrie verwertbar ist. Es geht daraus hervor, daſs ein Thon, welcher 35 p. c. Thonerde enthält, 22 p. c. seines Gewichtes Kochsalz vollständig zersetzen kann. Das sorgfältig bereitete Gemenge wurde eine Viertelstunde lang in einem Wasserdampfstrome bei Dunkelrotglut erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit waren 97 p. c. des Chlornatriums zersetzt. Trotz dieser günstigen Ausbeute sind doch die Herstellungskosten nach diesem Verfahren gröſser, als nach dem gewöhnlichen.

Zur Herstellung von Chlor muſs man Thon anwenden, welcher durch Glühen bei Dunkelrotglut bis auf 1 p. c. von seinem Wasser befreit ist. Die Kalcination des Gemisches mit Salz muſs bei Hellrotglut erfolgen und zwei Stunden dauern. Endlich ist noch die Anwendung eines trocknen Luftstromes nötig. Unter diesen Bedingungen erhielt der Vf. aus 100 g eines Gemenges von 21 p. c. Kochsalz und 79 p. c. Thon (dessen Gehalt an Thonerde 35 p. c. betrug), 25—30 g Chlor, anstatt 61 g, welche darin enthalten waren. Hiernach erscheint es nicht gut möglich, daſs diese Methode der Chlorbereitung industrielle Anwendung findet.

Die Darstellung von Jod mittels Kaolin ist sehr leicht, sie verlangt nur Kirschrotglut und kann im Strome mit gewöhnlicher Luft ausgeführt werden. Der Thon braucht nicht geglüht zu sein, und durch einstündige Erhitzung vermag er sein gleiches Gewicht Jodkalium zu zersetzen. (C. r. **102.** 1164—67. [24.*] Mai.)

Spencer Umfreville Pickering, *Über Modifikationen der Doppelsulfate.* I. u. II. Teil. (Journ. Chem. Soc. **49.** 1—17; C.-Bl. 1886. 84.)

A. C. Oudemans jun., *Über die Zersetzung des Kaliumchlorochromates und Kaliumfluochromates durch Wärme.* Unter den Methoden der Chlorbereitung findet man auch die Zersetzung des Kaliumchlorochromates durch Erhitzen angegeben. Nach Michaelis giebt dieses von Krystallwasser freie Salz bei 100° sein ganzes Chlor ab, und zwar im trocknen und reinen Zustande. Nach des Vf's. Untersuchungen findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:

$$4\left(CrO_2{<}{}^{OK}_{Cl}\right) = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2KCl + Cl_2 + O_2,$$

Was das Fluochromat betrifft, so bestätigt der Vf. die bereits von STRENG aufgestellte Gleichung:

$$4CrO_2<^{OK}_{Fl} = Cr_2O_7K_2 + Cr_2O_3 + 2KFl + Fl_2 + O_2.$$

Hierdurch ist ein Mittel gegeben, Fluor im trockenen Zustande (mit Sauerstoff gemischt) zu erhalten. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5.** 111—17. Mai. [26. März.] Delft.)

4. Organische Chemie.

E. Mulder, *Einwirkung von Cyanbromid auf Äthylalkohol.* Um die hierbei auftretende Bildung von Bromammonium und Kohlensäure zu erklären, mufs man auf grund bekannter Thatsachen annehmen, dafs die primären Reaktionen folgendermafsen verlaufen:

$$\begin{aligned} &a.\ NCBr + C_2H_5.OH = BrH + NCOC_2H_5 \\ &b.\ BrH + C_2H_5.OH = BrC_2H_5 + H_2O \\ &c.\ NCOC_2H_5 + H_2O = NH_2.CO.OC_2H_5. \end{aligned}$$

Die Bildung von Bromammonium und Kohlensäure würde dann nach der Gleichung:

$$NCBr + 2H_2O = BrNH_4 + CO_2$$

erfolgen.

Für den Fall, dafs sich Bromwasserstoff (als indirekte Quelle für Wasser) durch eine andere Reaktion (z. B. aus Cyanbromid und Urethan) bildet, könnte man folgende Reaktionen annehmen:

$$\begin{aligned} &a'.\ NCBr + C_2H_5.OH = BrC_2H_5 + NCOH \\ &b'.\ NCOH = OCNH \\ &c'.\ OCNH + C_2H_5.OH = NH_2.CO.OC_2H_5. \end{aligned}$$

Die Reaktionen a, b, c, ebenso wie a′, b′, c′ lassen sich in folgende summarische Gleichung zusammenfassen:

$$NCBr + 2(C_2H_5.OH) = BrC_2H_5 + NH_2.CO.OC_2H_5.$$

Filtriert man die Masse nach der Reaktion, verdampft die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so bleibt ein krystallisierter Körper (A), welcher mit warmem Wasser eine krystallisierte Verbindung von der Formel $C_8H_{15}N_2Br_2O_4$ vom Schmelzpunkte 121—122° giebt, während ein anderer krystallisierter Körper, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol wenig löslich, von der Formel $C_7H_{14}N_2O_4$ zurückbleibt; letzterer schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei ungefähr 270°. Es bildet sich wahrscheinlich noch eine dritte Verbindung.

Der erstgenannte Körper (A) könnte auch eine chemische Verbindung und selbst ein sekundäres Produkt einer noch unbekannten Substanz sein. Unter den Reaktionsprodukten des Cyanbromids auf Alkohol konnte Äthylcarbonat nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion findet also nicht nach der Gleichung:

$$NCCl\ (oder\ Br) + 3(C_2H_5.OH) = CO_2.2OC_2H_5 + C_2H_5Cl\ (oder\ Br) + NH_3$$

statt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5.** 65—83.)

Canzoneri und **Spica,** *Über den Acetyl-β-Imidobuttersäureäther, ein Kondensationsprodukt des Acetessigäthers mit Acetamid.* Man erhitzt vier Stunden lang unter einem Drucke von 40 mm Quecksilber ein Molekül Acetamid und zwei Moleküle Acetessigäther bei Gegenwart einer kleinen Menge Chloraluminium. Unterwirft man dann das Produkt der fraktionierten Destillation, so geht bei 225° eine farblose Flüssigkeit über, welche beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt. Man filtriert, prefst ab und reinigt durch Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol.

Es scheiden sich lange, bei 64—65° schmelzende Nadeln ab, welche löslich in warmem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Dieser Körper ist das Acetylderivat des β-Imidobuttersäureäthers:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2C_2H_5-CH_2 \end{matrix}\!\!>C{=}N-CO-CH_3,$$

welches durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Acetamid und 1 Mol. Acetessigäther entsteht. (Gazz. Chim. **14.** 491.)

G. Pellizari, *Über eine Reduktion des Nitrobenzylchlorids.* Das Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)^4(CH_2Cl)^1$, liefert, wenn es mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Pyrogallol bei Gegenwart von Alkali erhitzt wird, Nitrotoluol vom Schmelzp. 54° und Siedep. 236°. Der Vf. nimmt an, daſs diese Reaktion durch Mitwirkung von Wasser erfolgt. Der Sauerstoff oxydiert das Pyrogallol, während der Wasserstoff das Nitrobenzchlorid reduziert. Die Digallussäure, die Gallussäure und analoge Körper, welche sich in alkalischer Flüssigkeit leicht oxydieren, bewirken eine ähnliche Reduktion. Salicylsäure giebt unter denselben Bedingungen nur Spuren von Nitrotoluol. Es verdient bemerkt zu werden, daſs in diesen Fällen die Reduktion sich nicht auf die NO_2-Gruppe ausdehnt, welche sich sonst so leicht reduzieren läſst. (Gazz. Chim. Ital. **14.** 481.)

G. Errera, *Über α-Phenylpropylen und α-Paratolylpropylen.* Durch Einwirkung von Chlor auf Cymol erhielt der Vf. einen nicht gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_6H_4<^{C_3H_5}_{CH_3}$. Dieser Körper giebt, wenn er mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewichte 1,59 auf 190 bis 200° erhitzt wird, ein Produkt, welches ein durch Kondensation zweier Moleküle des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes entstandenes Polymeres zu sein scheint.

Der Vf. hat ferner Chlor auf Propylbenzol einwirken lassen. Bei der fraktionierten Destillation des Produktes entwickelt sich Salzsäure. Der gröſsere Teil geht bei 205 bis 209° über und besteht aus Chlorpropylbenzol, $C_6H_5—C_3H_6Cl$, welches bei 205—209° siedet. Wird dasselbe mit alkoholischem Kali in der Wärme behandelt, so entsteht der nicht gesättigte Kohlenwasserstoff $C_6H_5.C_3H_5$, welcher identisch mit dem Allylbenzol von Fittig und Krügener und Phenylpropylen von Tiemann ist. Bei der Destillation über Natrium verwandelt er sich in ein Polymeres von klebriger Konsistenz, welches bei 330° siedet und eine schwach violette Fluoreszens besitzt.

Wenn hiernach der Körper $C_6H_5—C_3H_6Cl$ durch alkoholisches Kali in α-Phenylpropylen, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_3$, umgewandelt wird, so ist es möglich, daſs der auf dieselbe Weise aus Cymol erhaltene Kohlenwasserstoff die Formel $C_6H_4<^{CH=CH.CH_3}_{CH_3}$ besitzt. Er würde dann α-Paratolylpropylen zu nennen sein und kann ein festes Polymeres, $[C_6H_4(CH_3)(CH{=}CH.CH_3)]_n$, liefern, welches sich beim Sieden vollständig zersetzt und dem Metastyrol von Berthelot entspricht. Auſserdem entsteht ein flüssiges Polymeres, welches sich bei höherer Temperatur, als jenes zersetzt und wahrscheinlich die Formel:

$$[C_6H_4(CH_3)(CH{=}CH.CH_3)]_2$$

besitzt; es entspricht dem Di-α-Phenylpropylen und dem flüssigen Distyrol von Erlenmeyer. (Gazz. Chim. Ial. **14.** 504.)

G. Errera, *Über das Äthylphenol.* Erhitzt man unter einem Drucke von 40 cm Quecksilber am Rückfluſskühler 1 Tl. Äthylalkohol, 2 Tle. Phenol und 4 Tle. Chlorzink, so erreicht die Flüssigkeit höchstens eine Temperatur von 181°; wendet man 6 Tle. Chlorzink an, so steigt die Temperatur bis 191°, und man erhält die gröſste Ausbeute an Phenol und Äther. Das Rohprodukt wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen und dann mit Kali behandelt, welches die Phenole löst. Isoliert man letztere durch fraktionierte Destillation, so erhält man ein bei 207—211° siedendes Produkt, dessen Acetylderivat bei 223—226° siedet und Acetyloxyäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)(OC_2H_3O)$, zu sein scheint. Das fragliche Phenol gehört der Parareihe an, und sein Äthyläther giebt bei Oxydation mit Kaliumpermanganat *Äthylparaoxybenzoesäure* vom Schmelzpunkte 195°. Auſser diesem Körper der Parareihe scheinen sich Isomere zu bilden, welche bis jetzt noch nicht oxydiert werden konnten. Überdies findet man in den über 215° siedenden Anteilen Phenole, welche mehr als 8 Atome Kohlenstoff enthielten. Die bei der Reaktion gebildeten Äther sind gleichfalls Gemische. Der Vf. nimmt an, daſs das *β-Äthylphenol* von Auer kein einheitlicher Körper ist, weil sein Siedepunkt zwischen 191° und 215° liegt. Es besteht übrigens nach seiner Ansicht hauptsächlich aus dem α- und nicht aus dem β-Äthylphenol. (Gazz. Chim. Ial. **14.** 481.)

Hanriot, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzoesäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Der Vf. hat in einer früheren Mitteilung gezeigt, daſs das Wasserstoffsuperoxyd die Benzolkohlenwasserstoffe in schwefelsaurer Lösung in Phenole und Diphenole umwandelt. Dieselbe Reaktion hat er auch jetzt auf die aromatischen Säuren und insbesondere auf die Benzoesäure ausgedehnt.

Benzoesäure, in ihrem 5—10 fachen Gewichte Schwefelsäure gelöst, wird in kleinen Portionen mit ihrem dreifachen Gewichte Wasserstoffsuperoxyd zu 200 Vol., welches ebenfalls in Schwefelsäure gelöst ist, versetzt. Sobald dies geschehen ist, verdünnt man mit Wasser und destilliert im Wasserdampfstrome. Zuerst geht unangegriffene Benzoesäure

über, dann ein Gemenge von Benzoesäure und Salicylsäure, welche man leicht in folgender Weise trennen kann.

Die Säuren werden mit Bariumcarbonat gesättigt, die Lösung filtriert und mit überschüssigem Barytwasser gekocht. Es scheidet sich basisches, sehr wenig lösliches Salicylat aus, das Bariumsalz wird durch Schwefelsäure zersetzt und mit Äther erschöpft, welcher die Salicylsäure nach dem Verdampfen zurückläſst. Sättigt man das Rohprodukt der Reaktion, anstatt es zu destillieren, sogleich mit Natriumcarbonat, so erhält man auſser Benzoat und Salicylat noch eine kleine Menge eines anderen Bariumsalzes, dessen freie Säure folgende Eigenschaften besitzt: sie ist löslicher in Wasser, als Salicylsäure und färbt sich mit Eisenchlorid weinrot, beim Lösen in Alkalien und selbst in Ammoniumcarbonat braunrot und mit konzentrierter Schwefelsäure rot. Diese Eigenschaften erinnern an die Di- und Trioxybenzoesäuren.

Läſst man auf 200° erhitzte Schwefelsäurelösung der Benzoesäure Wasserstoffsuperoxyd von schwächerer Konzentration einwirken, so destilliert eine gewisse Menge Phenol, welches man durch Versetzen mit Ammoniumcarbonat und Erschöpfen mit Äther trennen kann. Die wässerige Lösung enthält keine Salicylsäure, denn die freie Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; Bromwasser erzeugt einen reichlichen Niederschlag von Tribromphenol. Bei höherer Temperatur bildet sich also Paraoxybenzoesäure. Es wäre trotzdem möglich, daſs das Phenol, von dem man eine ansehnliche Menge isolieren konnte, durch Zersetzung der Salicylsäure bei höherer Temperatur entstanden ist.

Zimmtsäure, in derselben Weise behandelt, giebt Benzoesäure. (C. r. **102.** 1250 bis 1251. [31.*] Mai.)

H. Gautier, *Über direkte Chlorierung des Methylbenzoyls.* Im allgemeinen bewirkt die Substitution von 1 Atom Chlor für 1 Atom Wasserstoff in einem organischen Molekül eine Änderung des Siedepunktes im gleichen Sinne, wie die des Molekulargewichtes. Dieselbe beträgt für die ersten Produkte der Substitution ungefähr 50° und sinkt für die letzten auf etwa 20° herab. Die Sache verhält sich durchaus anders, wenn die Substitution in einer Methylgruppe stattfindet, welche direkt mit Carbonyl verbunden ist. In diesem Falle bewirkt die Ersetzung des ersten Wasserstoffatoms eine Siedepunktserhöhung von 60°, die der beiden anderen aber nur eine solche von etwa 10°. Der Vf. hat dies für Essigsäure, Acetylchlorid und Aldehyd dargethan.

Das Methylbenzoyl, welches eine Methylgruppe direkt mit Carbonyl verbunden enthält, muſste demnach ein ähnliches Verhalten zeigen. Gräbe hat zuerst das Monochlormethylbenzoyl, C_6H_5—CO—CH_2Cl (Siedepunkt 244°) durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Methylbenzoyl dargestellt, später beschrieb Dyckerhoff als Dichlormethylbenzoyl, C_6H_5—CO—$CHCl_2$, eine bei 250—255° siedende Flüssigkeit und teilte mit, daſs man durch weitere Einwirkung von Chlor das Trichlorderivat nicht erhalten konnte, sondern daſs sich Benzoylchlorid und ein Körper, $C_{16}H_{13}ClO_2$, bildet.

Die Differenz der Siedepunkte des Monochlor- und Dichlorderivates ist von derselben Ordnung, wie die, welche für Körper mit der Gruppe CO—CH_3 beobachtet wurde; eine ähnliche Differenz muſste sich voraussichtlich auch für das Trichlorderivat ergeben. Zur näheren Aufklärung hat der Vf. folgende Versuche ausgeführt:

Wenn man einen Chlorstrom im Lichte in den Dampf des Methylbenzoyls leitet, so verschwindet die grüne Farbe im Anfange rasch, später aber immer langsamer, je weiter die Chlorierung fortschreitet. Nachdem ein wenig mehr Chlor, als zur Bildung des Dichlorderivates nötig ist, eingeleitet war, wurde die Operation unterbrochen und das Produkt destilliert. Zwischen 240 und 250° erhielt man eine Flüssigkeit, deren Chlorgehalt 37,24 p. c. betrug, während die Theorie für das Dichlorderivat 37,56 verlangt. Die Flüssigkeit konnte also für letztere angesehen werden; allein es läſst sich leicht zeigen, daſs sie ein Gemenge der drei Derivate war. Als man nämlich das Destillat zwischen 240 und 243° besonders auffing und abkühlte, schied sich daraus ein bei 58° schmelzender Körper (Monochlorderivat) ab; andererseits ergaben zwei Chlorbestimmungen der flüssigen Fraktion 243—250° einen Chlorgehalt von 39,85 und 39,88 p. c. Diese letztere Flüssigkeit wurde von neuem destilliert und in zwei Fraktionen, 243—247° und 247—250°, geteilt; zwei Chlorbestimmungen der letzteren Fraktion ergaben 45,38 und 45,48 p. c., während die Rechnung für das Trichlorderivat 47,65 p. c. ergiebt.

Diese Versuche zeigen also, daſs das zwischen 240 und 250° siedende Produkt keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge der drei Derivate C_6H_5—CO—CH_2Cl; C_6H_5—CO—$CHCl_2$ und C_6H_5—CO—CCl_3 ist, von welchen nur die erste in reinem Zustande isoliert werden kann. Dieses Gemenge enthält übrigens keine Spur von Chlor im Kerne, denn jede der Fraktionen gab bei der Oxydation ausschlieſslich nur Benzoesäure vom Schmelzpunkte 121°.

Durch direktes Chlorieren des Methylbenzoyls bei höherer Temperatur erhält man

also von Anfang an und gleichzeitig alle drei Chlorderivate gemischt, und zwar findet dabei die Berührung nur in der Seitenkette statt. Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor unter den gleichen Bedingungen konnte niemals die Bildung von Benzoylchlorid beobachtet werden; allein es wurde noch ein an Chlor reicheres Produkt, als das Trichlormethylbenzoyl beobachtet, welches bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte, aber beim Oxydieren eine gechlorte Säure giebt. Es ist demnach wahrscheinlich, daſs das Chlor, nachdem aller Wasserstoff in der Seitenkette ersetzt ist, auch in den Kern tritt. (C. r. **102**. 1248—50. [31.*] Mai.)

G. Arth, *Untersuchungen über einige Mentholderivate.* Einleitung. 1. Oxydation von Menthol durch übermangansaures Kalium. 2. Einwirkung von Cyan auf Natriummenthol. 3. Über einige Äther des Menthols. (Ann. Chim. Phys. [6.] 433—99. April; C.-Bl. 1882. 363; 1883. 665; 1884. 325 und 342.)

V. Cervello, *Über Adonis cupaniana.* Der Vf. hat aus Adonis cupaniana dasselbe Alkaloid *Adonidin* isoliert, als aus Adonis vernalis. Um es zu erhalten, erhitzt man die Pflanze mit 50prozentigem Alkohol, fällt mit basischem Bleiacetat, filtriert, verdampft zur Sirupsdicke, behandelt mit konzentrierter Gerbsäurelösung, setzt einige Tropfen Ammoniak hinzu, filtriert, wäscht aus, zersetzt durch Zinkoxyd, nimmt mit absolutem Alkohol wieder auf und reinigt durch fraktionierte Fällungen mittels Äther. Man erhält eine farblose amorphe Substanz von bitterem Geschmacke. Ihre physiologische Wirkung ist ähnlich der des Digitalins. Das so dargestellte Produkt kann als ein Glykosid angesehen werden. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 493.)

Hardy und **Calmels**, *Über das Jaborin.* Harnack und Meyer haben über die Bildung eines Isomeren des Pilocarpins berichtet, welches entsteht, wenn man letzteres in freiem Zustande und trocken erhitzt; allein diese Bildung findet nur unter besonderen Bedingungen statt. Die Vff. haben seinerzeit angenommen, daſs hierbei das Pilocarpin sich wie das Orthobenzobetaïn in *Dimethylamidoorthobenzoesäuremethyläther* umwandelt (P. Griess). Aber das Betaïn von Griess ist kein fettes Betaïn; niemals erhält man beim Erhitzen eines wahren Betaïns einen isomeren Äther, weil die Äther dieser Form sich augenblicklich spalten, was Heintz für das Äthylglykokoll nachgewiesen hat. Jeder Versuch, in dem vorliegenden Falle einen Äther zu erzeugen, ist erfolglos geblieben. Als man Pilocarpin 6 Stunden auf 100° erhalten und dann mit verdünnter Salzsäure, selbst bei Gegenwart von Methylalkohol eingedampft hatte, war niemals Jaborin entstanden. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz des Pilocarpidins in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Äther erhielt man Lösungen, welche nur Pilocarpidin enthielten.

Eine direkte Untersuchung des Jaborins hat zu anderen Resultaten geführt.

Jaborin. 5 g Pilocarpin wurden bei 50° getrocknet, wozu etwa 48 Stunden nötig sind, wenn das Pilocarpin aus konzentrierter wässeriger Lösung erhalten worden war.

Dann erhitzte man rasch im heiſsen Sandbade, so daſs man möglichst schnell auf 100—140° kam. Diese Versuchsmaſsregel ist nötig, um die Spaltung in Pilocarpidin und Methylalkohol zu verhüten. Bei 150° entwickelte sich Trimethylamin, welches niemals ein Viertel des Gesamtstickstoffes entsprach. Bei 175° wurde eine Viertelstunde lang erhitzt; der braune Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Barytwasser versetzt war, behandelt und mit Äther geschüttelt. Der Äther nimmt das Jaborin auf, und diese wichtige Thatsache, welche von Harnack herrührt, zeigt, daſs dieser in der That wahres Jaborin unter den Händen gehabt hat. Diese Barytlösung enthält auſserdem eine veränderliche Menge von Pilocarpidin und Jaborinsäure.

Das Jaborin scheidet sich aus Äther oder Alkohol als eine braune, zu einem brüchigen Firnis eintrocknende Masse aus.

Aus seiner salzsauren Lösung durch Kali gefällt, bildet es einen käsigen Niederschlag, welcher sich in warmem Wasser zusammenballt. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Jaborinsäure, woraus es durch Schütteln mit Äther leicht entzogen werden kann. Der bei seiner Bildung angewendete Baryt ist dazu bestimmt, das Pilocarpidin und die Jaborinsäure vollständig zurückzuhalten. In der Kälte ist konzentrierte Kalilauge nötig, um das Jaborin anzugreifen. Hierbei bildet sich eine Lösung, und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit enthält kein Pilocarpidin mehr. Das in Wasser und Alkohol auſserordentlich leicht lösliche Chlorhydrat geht durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure in das Chlorhydrat des Pilocarpidins über. Die Lösungen des Jaborins besitzen stets eine Braunfärbung mit grünlicher Fluoreszenz, welche durch Kohle nicht vollständig beseitigt werden kann. Die alkoholische Lösung des freien Körpers giebt folgende Reaktionen.

1. Mit PCl_4, in ungenügender Menge, einen schmutzigweißen, gallertartigen Niederschlag, $PCl_4(C_{22}H_{32}N_4O_4)_2$.

2. Mit $PtCl_4$ im Überschusse einen gelblichweißen Niederschlag, $PtCl_4.C_{22}H_{32}N_4O_4$.

3. Mit $AuCl_3$ einen Niederschlag, welcher erst entsteht, wenn man so viel des Reagenzes hinzugesetzt hat, daß die beiden Pyridinstickstoffe gesättigt werden, $(AuCl_3)_2 C_{22}H_{32}N_4O_4$.

4. Bei Gegenwart von HCl in geringem Überschusse mit $PtCl_4$ einen Niederschlag, $PtCl_6H_2,C_{22}H_{32}N_4O_4$.

Dieser Körper entsteht in geringerer Menge, als die Jaboriusäure.

Jaborinsäure. Die Barytmutterlauge mit CO_2 gesättigt, besteht aus einem Gemenge von Pilocarpidin und Bariumjaborat. Die Jaborinsäure bildet in der That mit den Alkalien gummiartige, in Wasser und Alkohol lösliche, durch CO_2 unzersetzbare Salze.

Silbernitrat bewirkt in den wässerigen Lösungen der jaborinsauren Salze zuerst keinen Niederschlag (Bildung von Silberjaborat, welches man durch einen großen Überschuß von Alkohol als braunes Pulver, $C_{19}H_{24}N_2O_5Ag$) fällt; aber überschüssiges Silbernitrat erzeugt einen käsigen, voluminösen Niederschlag, $C_{19}H_{24}N_2O_5Ag + NO_3Ag$. Diese Reaktion dient zur Darstellung eines reinen Produktes, indem man die entstandene Silberverbindung durch H_2S zersetzt.

Das Pilocarpidin, welches ursprünglich die Jaborinsäure begleitet, ist beseitigt, denn im freien Zustande wird es durch Silbernitrat erst nach längerer Zeit gefällt, wobei Nitrat und krystallisiertes Silbersalz gebildet wird. Die freie Jaborinsäure ist in ihrem Aussehen dem Jaborin sehr ähnlich, aber sie ist löslich in Wasser, und Äther entzieht dieser Lösung nur Spuren. Konzentrierte heiße Kalilauge und siedende Salzsäure spalten das Pilocarpidin in β-Pyα-Milchsäure.

Die alkoholische Lösung des freien Körpers zeigt folgende Reaktionen:

1. Mit $PtCl_4$ in ungenügender Menge einen Niederschlag, welcher sich rasch zu einer zähen Masse zusammenzieht, $PtCl_4(C_{19}H_{25}N_2O_5)_2$.

2. Mit $PtCl_4$ im Überschusse ein Hemichloroplatinat:

$$PtCl_4(C_{19}H_{25}N_2O_5)_2 + 2[PtCl_4(C_{19}H_{25}N_2O_5)],$$

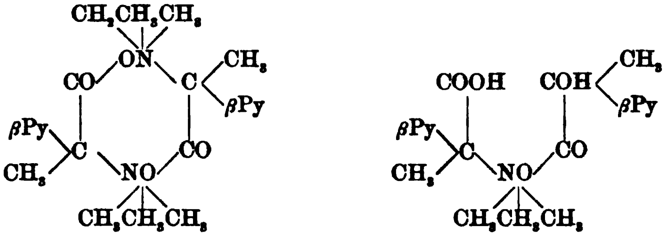
gelbes Pulver.

Mit $AuCl_3$ ein wahres Dichloraurat, $(AuCl_3)_2.C_{19}H_{25}N_2O_5$. Das Chlorhydrat und das Nitrat sind klebrige Massen. Das erstere giebt in Wasser mit ungenügenden Mengen $PtCl_4$ einen rasch klebrig werdenden Niederschlag, $Pt_3Cl_6H_2(C_{19}H_{25}N_2O_5)_2$.

Das Jaborin und die Jaborinsäure entstehen aus dem Pilocarpin durch eine eigentümliche Kondensation der β-Gruppe. Ein Betaïn ist nichts anderes, als ein Lactid,

CO — O
| |
CH_2—$N(CH_3)_2$

, welches, anstatt sofort in die Doppelgruppe $O\lt{}^{CH_2-CO}_{CO-CH_2}\gt O$ überzugehen, in seiner ersten Form beständig ist; allein es hat nichts destoweniger die Eigenschaft, sich zu spalten. So entstehen wahre Dilactide und Dilactinsäure:



Jaborin (Dibetaïd) Jaborinsäure (Dibetaïnsäure)

(C. r. **102.** 1251—1254. [31.*] Mai.)

V. Oliveri und **A. Denaro**, *Untersuchungen über das Quassiin.* Die Vff. haben früher versucht, ein Acetylderivat des Quassiins darzustellen, um die Zahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen, welche in ihm enthalten sind. Essigsäureanhydrid liefert nur ein Anhydrid, das Quassid, welches übrigens durch bloße Einwirkung von Wärme nicht entsteht. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man ein zweites Anhydrid, $C_{32}H_{40}O_8$. Dasselbe ist weiß, amorph, in Alkohol, Chloroform und Äther löslich, schmilzt bei 150—158° und schmeckt weniger bitter, als das Quassiin.

Phosphorpentachlorid wirkt lebhaft auf eine Lösung von Quassiin in Chloroform; durch Behandlung des Produktes mit Wasser zerstört man das $POCl_3$, wäscht die Chloro-

formlösung mit Wasser, verdampft, nimmt mit Alkohol auf und fällt wieder durch Wasser. Schliefslich erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches bei 119—120° unter Zersetzung schmilzt. Dieser Körper enthält 5 Atome Chlor, $C_{32}H_{39}O_8Cl_5$. Sein Geschmack ist nicht mehr bitter. (Gazz. Chim. Ital. **15.** 6—9.)

F. Canzoneri und **G. Spica**, *Tetramethylpiperidin, ein Reduktionsprodukt des Dehydrotriacetonamins.* Man erhitzt ein Gemenge von Zink und Dehydrotriacetonamin unter allmählichem Zusatze von Salzsäure zwei Tage lang und unterwirft das Produkt der fraktionierten Destillation. Auf diesem Wege erhält man eine kleine Menge Piperidin und einen bei 140—180° siedenden Anteil, welcher im Gemenge vorherrscht. Jodwasserstoffsäure giebt damit einen bei 150—160° siedenden Körper, und der gröfsere Teil des Amins bleibt unangegriffen. Die besten Resultate erhält man durch Anwendung von zweiprozentigem Natriumamalgam. Das gewonnene Alkaloid destilliert fast gänzlich zwischen 152 und 153°. Es ist das Tetramethylpiperidin, $C_9H_{19}N$, welches eine kleine Menge niedriger methylierter Piperidine enthält. (Gazz. Chim. Ital. **15.** 1—4.)

Eugène Varenne, *Über die Koagulation des Hühnereiweifs.* Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen über die Modifikationen ausgeführt, welche wechselnde Mengen verschiedener Salze auf den Koagulationspunkt des Hühnereiweifs ausüben. Diese Modifikationen sind beträchtlich, denn in gewissen Fällen tritt die Koagulation in der Kälte ein, und in gewissen anderen bleibt sie selbst bei 100° aus. Das Eiweifs, präpariert nach der Methode von Würtz, giebt unter dem alleinigen Einflusse der Wärme eine erste Koagulation bei 60° und eine zweite bei 75°. Wird es frisch dem Ei entnommen und in destilliertem Wasser (auf ein Ei 700—800 ccm Wasser) geschlagen, so koaguliert es unter denselben Bedingungen. Eine gröfsere Verdünnung verzögert die Koagulation. Der Vf. hat direkt mit nicht gereinigtem Eiweifs gearbeitet. Die Versuche wurden mit folgenden Salzen ausgeführt:

Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Kadmiumsulfat, Uranacetat, Kupfersulfat, Chlorbarium, Bariumnitrat, Ammoniummolybdat, salpetersaurer Harnstoff, Natriumhyposulfit, Kaliumjodid, Quecksilberdijodid, gelöst in KJ, Ferrosulfat, Natriumarseniat, Kaliumchlorat, Brechweinstein, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Natriumborat.

Auf die Einzelheiten der Versuche mufs verwiesen werden. Hier sei nur erwähnt, dafs folgende Salze die erste Koagulation schon in der Kälte bewirken: 0,05 p. m. und mehr Kadmiumsulfat, 0,1 p. m. und mehr Uranacetat, 0,09 p. m. und mehr Kupfersulfat, 0,03 p. m. salpetersaurer Harnstoff. Ferner wird die erste Koagulation verhütet durch 0,01 p. m. Quecksilberdijodid, 0,001 p. m. Ferrosulfat, 0,5 p. m. Natriumarseniat und 0,05 p. m. Natriumborat. (Bull. Paris **45.** 427—33. 20. April.)

Olof Hammarsten, *Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen.* Das Mucin wurde aus dem Mantel der Helix pomatia gewonnen und liefert mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig gekocht, eine rotviolette Färbung. Der beim Erzeugen des Winterdeckels beteiligte Teil der Manteloberfläche sondert, besonders beim mechanischen Reiz, einen Schleim ab, welcher im frischen Zustande kein Mucin, aber *Mucinogen* enthält, welches bald in Mucin übergeht; letzteres verwandelt sich in der Wärme in eine durch Essigsäure nicht mehr fällbare Substanz. Diese Umwandlungen werden durch Zusatz von verdünnter Kalilauge (0,01 p. c.) sehr beschleunigt.

Das Mucinogen unterscheidet sich vom Mucin durch seine Unlöslichkeit in 0,05 prozentiger Sodalösung, Schwerlöslichkeit in 0,1 prozentiger Natronlauge, auch ist der durch Salpetersäure erzeugte Niederschlag in einem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich. Die Substanz giebt die Xanthoproteïn- und Biuretreaktion, reagiert auf Millon's Reagens und auf dasjenige von Adamkiewicz. Aus dem Mantelmucinogen kann durch vierzehntägiges Stehen mit 10—15 prozentiger Kalilauge ein reduzierbarer Körper gewonnen werden, welcher mit dem von Landwehr (**84.** 170) beschriebenen tierischen Gummi identisch zu sein scheint.

Auch der Fufs der Schnecken enthält eine dem Mantelmucin sehr ähnliche Substanz.

Die vom Vf. ausgeführten Analysen ergaben im Mittel folgende Werte:

	Für Mucinogen des Mantels	Mucin	Verändertes Mucin	Mucin im Fufs
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Kohlenstoff	50,30	50,34	50,35	50,45
Wasserstoff	6,84	5,84	6,79	6,70
Stickstoff	13,62	13,47	13,66	13,60
Schwefel	1,71	1,79	1,60	1,60
Asche	0,33	0,61	0,33	1,02

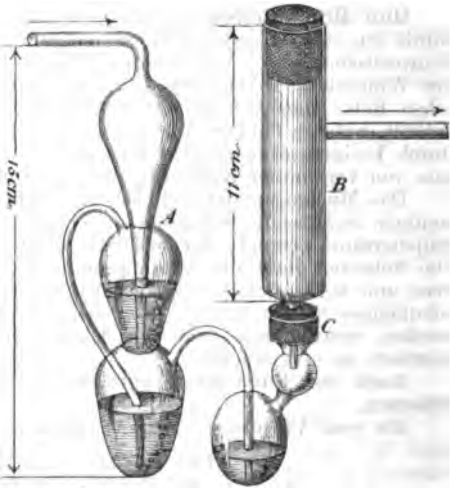
Es stimmt das Schneckenmucin mit dem Mucin anderen Ursprunges überein; es besitzt ferner das Mucinogen die nämliche Zusammensetzung, wie das Mucin selbst. Das Mucin der Submaxillardrüse ist ausgezeichnet durch einen niedrigeren Schwefelgehalt und durch geringere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, sowie seine geringere Löslichkeit in 0,1—0,3 prozentiger Salzsäure vor dem Mucin der Schnecken. Der so häufig bei letzterem gefundene niedrige Gehalt an Stickstoff findet seine Erklärung darin, dafs die von anderen Autoren analysierten Präparate mit Glykoproteïd verunreinigt waren, welches gleich dem Mucin durch Essigsäure niedergeschlagen wird. Dieses Glykoproteïd, welches man aus der Eiweifsdrüse der Helix pomatia isolieren kann, enthält 46,9 C, 6,78 H, 6,08 N, 0,62 N und 0,098 p. c. Asche, welche letztere sauer reagiert und fast ganz aus Phosphorsäure und Calcium besteht (der in Form von organischem Phosphor vorhandene Phosphorgehalt beträgt 0,47 p. c.); beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich aus dem Glykoproteïd eine reduzierende Substanz.

Vf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften des Glykoproteïds; von letzteren sei hier nur erwähnt, dafs Kalilauge den Körper bei gewöhnlicher Temperatur in ein Alkalialbuminat und in ein dem Dextrin ähnliches Kohlehydrat, das „*tierische Sinistrin*“, spaltet, mit 43,10 und 43,23 C, und 6,29 und 6,26 p. c. H, Zahlen, welche auf die Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$ stimmen. Zweiprozentige Schwefelsäure invertiert das Sinistrin zu einem sirupösen, stark süfs schmeckenden, rechtsdrehenden Zucker, welcher mit Hefe teilweise vergärt und Kupfer-, sowie Wismutlösung reduziert.

Die Schneckenleber enthält ein dem Caseïn ähnliches Nucleoalbumin (in der Leber wohl genährter Exemplare der Helix pomatia fand Vf. auch gewöhnliches Glykogen). Das Nucleoalbumin lieferte bei der Elementaranalyse 52,37 C, 6,81 H, 14,33 N, 1,06 S und 0,42 p. c. P; der Aschengehalt betrug 2 p. c. (aus Kalk, Phosphorsäure und Eisen bestehend). Aus der Lösung des Körpers in Pepsinsalzsäure scheidet sich nach einiger Zeit ein reichlicher Niederschlag (Nucleïn) ab, in welchem 2,1 p. c. Phosphor gefunden wurde. (PFLÜGER's Archiv **36**. 373—456.)

7. Analytische Chemie.

F. Strohmer, *Ein neuer Absorptionsapparat für Kohlensäurebestimmungen.* Der in nebenstehender Figur abgebildete Apparat ist ein modifizierter GEISSLER'scher Kugelapparat, gefüllt mit Kalilauge und fafst bei dem in der Zeichnung angegebenen Stande 20—25 ccm von derselben. *B* ist ein Glasrohr, welches bei *C* mittels Kautschukstopfens dicht mit *A* verbunden ist und zu $^2/_3$ Natronkalk und an seinem oberen Teile zu $^1/_3$ Chlorcalcium enthält. Die Dimensionen macht die Zeichnung ersichtlich. Der Apparat kann mittels eines Platindrahtes leicht an der Wage aufgehängt und so auf einmal ausgewogen werden; der vom Vf. benutzte absorbiert mehr als 2 g CO_2, selbst bei ziemlich schnellem Gange.



Der Apparat wird von der Firma ROHRBECK's Nachfolger in Wien für zwei Gulden ö. W. geliefert. (Ztschr. anal. Chem. **25**. 32—34.)

W. Fresenius, *Über die Definition der Normallösungen und über den Vorschlag von Cl. Winkler zur Neugestaltung des titrimetrischen Systems.* CL. WINKLER (Die Mafsanalyse nach neuem, titrimetrischem System, Freiburg 1883) hat bekanntlich den Vorschlag gemacht, als Normallösungen solche anzuwenden, welche in einem Liter eine 2 g Wasserstoff entsprechende Quantität der wirksamen Substanz enthalten. Diese in einem Liter aufgelösten Quantitäten der einzelnen Stoffe nennt WINKLER Normalgewichte, es ist dies also die den Mengen 2 NaOH, 2 HCl, H_2SO_4, $Ba(OH_2)$, 2 J, und so weiter entsprechende Anzahl Gramme. Diese Lösungen sollen die bis jetzt gebräuchlichen, nach

Äquivalenten hergestellten Normallösungen ersetzen und dadurch die Unbequemlichkeit, mit halben Molekulargewichten rechnen zu müssen, beseitigen. Der Vf. heifst den WINKLER'schen Vorschlag in bezug auf seine Tendenz willkommen, doch liegt eine gewisse Gefahr darin, die neuen, doppelt so konzentrierten Lösungen schlechthin mit dem Namen Normallösungen zu bezeichnen, und deshalb schlägt er vor, für dieselben den Namen *Molekularnormalflüssigkeiten* anzuwenden; zur Unterscheidung würde dann der Name *Äquivalentnormallösungen* für die jetzigen Normallösungen anzuwenden sein. Hierdurch dürfte mancherlei Mifsverständnissen und Zweifeln vorgebeugt werden.

Eine Definition der Normallösungen von bisheriger Konzentration, die mit der Anschauungsweise, welche den Molekularformeln zu grunde liegt, nicht im Einklange steht, läfst sich in folgender Weise leicht geben. Das der früher üblichen Definition „eine Normallösung enthält im Liter ein Äquivalent (in Grammen ausgedrückt)" zu grunde liegende „Äquivalent" läfst sich, wie WINKLER sehr richtig hervorhebt, nicht definieren als das Atomgewicht dividiert durch die Valenz, sondern es ist eine jeweils für die betreffende Verbindung und den Vorgang bestimmte, am bequemsten aus der chemischen Formel zu erkennende Gröfse, und zwar diejenige Menge, welche eine in Grammen ausgedrückte wirksame Wertigkeit enthält, resp. derselben nach der ganzen Art des Vorganges entspricht. Als wirksame Wertigkeiten sind aufser den vertretbaren Wasserstoffatomen bei der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierung auch aufzufassen, das Chlor in Chlorverbindungen, z. B. Chlornatrium, oder das Silber im Silbernitrat bei der Titrierung des Silbers, resp. Chlors, — das freie Jod bei jodometrischer Titrierung, — der verwendbare Sauerstoff bei oxydierender Titrierung mit je zwei wirksamen Wertigkeiten pro Atom, — die Fähigkeit, sich oxydieren zu lassen, wie sie z. B. bei Eisenoxydulsalzen mit einer wirksamen Wertigkeit (in einem Molekül $FeSO_4$) auftritt, denn $2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.

Das Äquivalent ist demnach genau die Hälfte des WINKLER'schen Normalgewichtes, d. h. diejenige Menge, die in ganz derselben Weise einem Atom Wasserstoff entspricht, wie dieses zwei Atomen.

Hält man sich nun bei der Erklärung der Normallösungen nicht ängstlich an die Menge von Substanz, die in einem Liter enthalten ist, so kommt man leicht zu der nach des Vf's. Dafürhalten sehr plausiblen Definition: eine Normallösung ist eine solche, bei der ein Molekül der betreffenden Substanz in so viel Litern gelöst ist, als das Molekül wirksame Wertigkeiten enthält. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 205—9.)

K. Bohland, *Über die Bestimmung des Stickstoffes und der Chloride im Hundeharn.* Auf grund der von PFLÜGER und Vf. für die Titration des Menschenharns mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gemachten Ermittelungen (**85.** 461) hat Vf. seine mit Hundeharn durchgeführten Analysen einer Revision unterzogen. Die Harnstofftitration wurde durch die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL kontrolliert; das durch Kochen mit rauchender Schwefelsäure aus dem Harnstickstoff gebildete Ammoniak wurde in Zehntelnormalschwefelsäure überdestilliert und die in letzterer noch vorhandene freie Schwefelsäure durch Titration unter Benutzung der Lösungen von Jodkalium, jodsaurem Kali und Natriumhyposulfit bestimmt. Zunächst stellte Vf. durch neunzehn Versuchsreihen fest, dafs bei Verwendung von 40 ccm rauchender Schwefelsäure auf 5 ccm Hundeharn acht- bis zehnstündiges Kochen bei mäfsiger Flamme nur 0,15 p. c. Stickstoff mehr giebt, als ein- bis zweistündiges Kochen bei starker Flamme. Nimmt man nur 20 ccm Schwefelsäure auf 5 ccm Harn, so erhält man 1,1 p. c. N weniger als bei Verwendung von 40 ccm Schwefelsäure. Der Analyse wurde sowohl Hundeharn nach reiner Fleischkost als nach Fütterung mit Fleisch, Brot, Kartoffeln, Gemüse unterzogen. Es zeigte sich, dafs verunreinigter oder zersetzter Harn ungenaue Resultate giebt; deshalb wurde entweder durch den Katheter gewonnener oder in den Käfig gelassener, aber filtrierter und zur Verhütung der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Harn benutzt. Im übrigen wurde genau so verfahren, wie von PFLÜGER und Vf. beim Menschenharn. Aus 26 vergleichenden Versuchen, deren Einzelprotokolle ausführlich wiedergegeben sind, geht nun hervor, dafs man durch die Titration im Mittel 0,026 p. c. N weniger erhält, als durch die Bestimmung nach KJELDAHL; ein Unterschied für die Titration zwischen Fleischharn und Harn nach gemischter Kost, wie Vf. ihn früher beim Hundeharn zu finden geglaubt hat (**85.** 67), konnte diesmal nicht bemerkt werden. Von der benutzten Quecksilberlösung entsprach 1 ccm genau 10 mg Harnstoff; die Normalsäurelösung war nach der zu den Stickstoffbestimmungen verwendeten Zehntelschwefelsäure titriert. Bezüglich des Einflusses der Konzentration des Harns fand Vf., dafs der Fehler bei der Harnstofftitration um so gröfser, je konzentrierter der Harn ist. Fleischharn verdünnt man am besten bis zu dem spec. Gew. 1,010—1,012, den Harn nach gemischter Kost auf das spec. Gew. 1,015 bis 1,020. — Ferner hat Vf. die HABEL-FERNHOLZ'sche Methode (**80.** 11. 387) mit der von VOLHARD-ARNOLD (**85.** 239) und der von v. MERING (**84.** 331) für die Bestimmung der

Chloride im Hundeharn miteinander verglichen. Alle drei Methoden gaben sowohl beim Fleischharn als beim Harn nach gemischter Kost keine wesentlichen Differenzen. Auf Kochsalzprozente berechnet, differieren die bei jenen drei Methoden erhaltenen Werte zumeist erst in der dritten Dezimale. Vf. meint, dafs bei der gröfseren Sicherheit, mit der sich bei der HABEL-FERNHOLZ'schen Methode der Index bestimmen läfst, man dieser vor der VOLHARD-ARNOLD'schen den Vorrang einräumen mufs, und dafs der von vielen Seiten der ersteren Methode gemachte Vorwurf, dafs sie zeitraubend und ermüdend sei, nicht zutrifft. (PFLÜGER's Archiv **37.** 423; Med. C.-Bl. **24.** 307—8.)

A. Wolff und **J. Nega**, *Untersuchungen über die zweckmäfsigste Methode zum Nachweis minimaler Mengen Quecksilber im Harn* (vgl. **84.** 498; 571; 683). Der Harn wird nach Zusatz von Kaliumchlorat (5 g auf 1 l) und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis er klar und farblos geworden ist; alsdann wird zwei bis drei Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, stehen gelassen, filtriert und der Rückstand in Königswasser aufgenommen. Nach dem Eindampfen der Lösung bis zur teigigen Konsistenz verdünnt man mit Wasser auf etwa 300 ccm und bringt in diese Lösung drei bis vier vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühte Kupferblechstreifen, erwärmt auf 80° und läfst längere Zeit stehen. Dann wird das Kupfer mit Kalilauge und absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Fliefspapier abgerieben, bei 70—80° getrocknet, zusammengelegt und in Glasröhren eingeschlossen, welche an einem Ende kapillar ausgezogen sind, während das andere Ende zugeschmolzen wird. Man erhitzt den die Kupferstreifen fassenden Teil der Röhre, so dafs die Quecksilberdämpfe in den kalten und engen Teil der Röhre sublimieren. Man sprengt dann den ersteren Teil ab und stülpt dann das sublimierte Quecksilber enthaltende enge Röhrchen über ein Gefäfs mit festem Jod. Bleiben die Röhren bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang in der Jodatmosphäre, so bilden sich die charakteristischen roten Jodquecksilberringe. (D. Med. Wochenschr. 1886. Nr. 15; Monatsh. f. Dermatol. **5.** 270—271.)

Chibret und **Izarn**, *Neue Anwendung des Jodjodkaliums zum Nachweis der Alkaloide, besonders der Leukomaïne des Harns.* Normaler Harn zeigt mit diesem Reagens (1 Tl. Jod, 2 Tle. Jodkalium, 50 Tle. Wasser) stets die Reaktion der Alkaloide; dieselbe besteht in einer grünen Fluoreszenz, welche besonders bei heller Beleuchtung (Sonnenlicht) oder durch Projektion des Bildes der Probierröhre auf einen schwarzen Hintergrund sehr deutlich sichtbar wird. Die Temperatur spielt hierbei eine gewisse Rolle; frischgelassener Harn (von 35°) verhielt sich indifferent, zeigte dagegen bei 15° eine deutliche Reaktion und noch besser nach dem Abkühlen auf 0° und Zusatz von Wasser, welches einige Krystalle von Ammoniumnitrat enthielt. Endlich übt auch die Konzentration des Reagens einen grofsen Einflufs.

Die Vff. fanden es vorteilhaft, das obige Verhältnis in folgender Weise umzuändern:

8 Jod, 10 Jodkalium, 10 Wasser.

Sie erhielten unter Anwendung desselben mit einem Harn, der 24 Stunden gestanden hatte und mit seinem zwanzigfachen Volum Wasser verdünnt war, noch eine Reaktion, während das gewöhnliche Reagens, unter gleichen Umständen in dreifacher Menge angewendet, keine Reaktion zeigte. (C. r. **102.** 1172—73. [24.*] Mai.)

Mikhailoff, *Trennung des Globulins vom Albumin im Blutserum.* Die Methode beruht auf der Übersättigung der Flüssigkeit mit fein gepulvertem, krystallisiertem, schwefelsaurem Ammonium, wodurch sämtliche Albuminstoffe niedergeschlagen werden. Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, wäscht man ihn mit einer übersättigten Lösung von schwefelsaurem Ammonium aus, um die anderen mineralischen Salze zu entfernen. Man löst hierauf in möglichst wenig Wasser auf und dialysiert. Man fügt Wasser zur Flüssigkeit, die im Dialysator zurückgeblieben ist, hinzu und filtriert. Alles Globulin ist gefällt, und die Lösung enthält nur Albumin.

Es scheint, dafs diese zwei proteïnhaltigen Substanzen im Serum ein einziges Molekül bilden, welches durch die Wirkung des Wassers gespalten wird. Wenn man in der That die im Dialysator erhaltene Flüssigkeit, welche die Albuminstoffe und das Globulin enthält, bei einer niedrigen Temperatur (ca. 40—41° C.) eindampft, so löst sich der Globulinniederschlag auf. (Bull. Paris. **45.** 252; Rep. anal. Chem. **6.** 227.)

A. Ott, *Über das Verhältnis der Reaktion zur Bestimmung des Globulins und Albumins im Harn.* Der Vf. weist aufs neue darauf hin, dafs der bei Sättigung des eiweifshaltigen Harns mit Magnesiumsulfat entstehende Niederschlag keineswegs immer als Globulin anzusehen sei, sondern nur dann, wenn mindestens die Hälfte der vorhandenen Phosphorsäure als neutrales Phosphat im Harn enthalten ist, im anderen Falle enthält er gleichzeitig Albumin. Vf. hat aufs neue 260 eiweifshaltige Harnproben untersucht, indem er 50 ccm Harn mit 60 g Magnesiumsulfat versetzte, unter öfterem Schütteln

24 Stunden bei 30—35° stehen liefs, dann filtrierte und das Filtrat auf Albumin untersuchte. Es zeigte sich dabei, dafs alle Harne von stark saurer Reaktion anscheinend überwiegend, selbst ausschliefslich Globulin enthielten; auch in dem Harn eines und desselben Patienten hing der anscheinende Globulingehalt von der Reaktion ab, je saurer er war, desto mehr Globulin enthält er scheinbar. Will man diese Methode anwenden, so mufs man die Reaktion des Harns vorher prüfen und event. vorher abstumpfen. Aus der Nichtbeachtung dieser Vorschrift erkläre sich wahrscheinlich die auffallende Angabe über vollständiges Fehlen des Albumins in eiweifshaltigem Harn. (Prager med. Wochenschr. 1886. Nr. 7; Med. C.-Bl. **29.** 332.)

Skalweit, *Exakte Bestimmung des Glycerins im Wein u Bier.* Des Vf.s Verfahren beruht darauf, dafs eine bestimmte Menge Glycerin mit der 30fachen Menge Wasser und beliebigen Menge Alkohol und Äther versetzt in einem mit hohem Halse versehenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur leichten Sirupkonsistenz eingedampft werden kann, ohne dafs auch nur eine Spur von Glycerin entweicht, und dafs sich mit Benutzung der vom Vf. aufgestellten Glycerintabelle im grofsen Abbe'schen Refraktometer der Gehalt von wässerigen Glycerinlösungen mit hinlänglicher Genauigkeit ermitteln läfst. Die Ausführung ist folgende:

100 ccm Wein oder 200 ccm Bier werden mit 10 g Quarzsand (bei Bier 20 g) und 3 ccm Kalkmilch (enthaltend 200 g Kalkhydrat in 500 ccm Wasser) bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 96prozentigem Alkohol nach und nach ausgekocht bis etwa 150 ccm verbraucht sind; jetzt wird vollständig getrocknet, das trockene Pulver in eine Papierpatrone gethan und mit 90prozentigem Alkohol der letzte Rest des Glycerins im Soxhlet'schen Extraktionsapparate ausgezogen. Man vereinigt die beiden Auszüge, destilliert bis zur Sirupkonsistenz und setzt zum Rückstand 10 ccm absoluten Alkohol und 15 ccm Äther. Nach dem vollkommenen Absetzen und Klären giefst man in einen Destillierkolben mit langem Halse, fügt 30—40 ccm Wasser hinzu und destilliert im Wasserbade (zuletzt nach Lösung der Verbindung mit dem Kühler) bis etwa auf 5—10 ccm herunter. Vorversuche zeigten, dafs selbst beim Destillieren auf dem Sandbade Clycerin ohne Verlust bis zu 50 p. c. konzentriert werden kann.

Nach dem Erkalten wägt man, nimmt mit einem langen Glasstäbchen einen Tropfen heraus, bestimmt den Brechungskoeffizienten und spült das Glasstäbchen mit Wasser ab. Hierauf fügt man nochmals 10 ccm Wasser hinzu, dampft bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein und bestimmt nach Feststellung des Gewichts abermals den Koeffizienten. Von den beiden erhaltenen Zahlen nimmt man unter Berücksichtigung des bei der ersten Bestimmung herausgenommenen und verloren gegangenen Tröpfchens das Mittel. Die Resultate sind sehr befriedigend, was der Vf. durch Belaganalysen nachweist. (Rep. anal. Chem. **6.** 183—85.)

E. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Ätherschwefelsäure im Harn.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 346—60. Mai. [9. April.] Berlin, patholog. Institut.)

8. Technische Chemie.

D. Klein und **A. Berg,** *Über eine wenig bekannte Ursache der Zerstörung der Dampfkessel.* Es handelt sich darum, festzustellen, ob gewisse neutrale Substanzen auf das Metall der Dampfkessel zerstörend einwirken können. Die Versuche ergaben für Zucker-, Invertzucker- und Malzabkochung ein positives. Resultat. Es bildet sich dabei essigsaures Eisen unter Wasserstoffentwicklung.

Auch andere Metalle, z. B. Zink, Blei und Kadmium erleiden durch Zucker, resp. Zuckersirup, einen mehr oder weniger starken Angriff. (C. r. **102.** 1170—72. [24.*] Mai.)

L. C. Levoir, *Über die Erhärtung der Cemente.* (Recueil des Travaux Chimique des Pays-Bas **5.** 59—64.)

G. Liebscher, *Die Zuckerkrisis und ihre Bekämpfung.* (Journ. f. Landw. 1885. 477; Scheibl. N. Z. **16.** 265—68.)

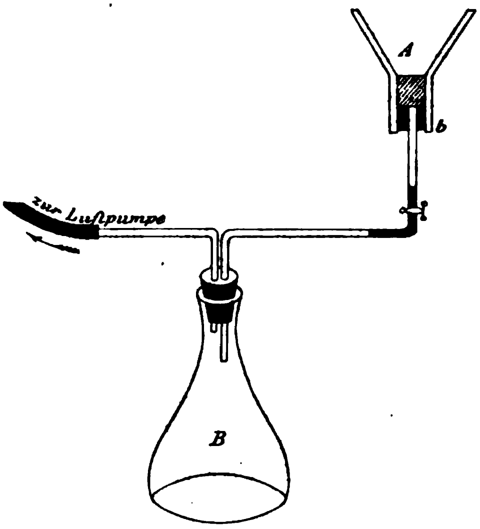
Theodor Redlich, *Über die Qualitätsbestimmung von Rohzucker ersten Produktes.* Für die Beurteilung der Qualität eines ersten Produktes ist der Krystallgehalt und die Gröfse der Krystalle weitaus mafsgebender, als die Farbe. Der Rohzucker, welcher auf den ersten Wurf gewonnen wird, besteht: a. aus farblosen Zuckerkrystallen, normale Ware enthält hiervon 86—97 p. c.; dieser krystallisierte Zucker ist bis auf die Fabrikationsverluste in der Raffinerie vollständig als Raffinade wieder gewinnbar; b. aus dem

den Krystallen anhaftenden, mehr oder minder gefärbten Sirup, normale Ware enthält hiervon 3—14 p. c. Von dem Zucker, den der Sirup gelöst enthält, ist auf gewöhnlichem Wege in der Raffinerie nur ungefähr $^1/_4$—$^1/_5$ als Raffinade gewinnbar.

Die SCHEIBLER'sche Methode zur Bestimmung des Raffinationswertes ergiebt mitunter bei Nachprodukten zu hohe Resultate, wahrscheinlich weil durch die Behandlung mit Alkohol aus dem melasseähnlichen Sirup derselben Zucker ausgefällt wird, der auf gewöhnlichem Wege in der Raffinerie nicht gewinnbar ist. Für normale erste Produkte giebt jedoch das SCHEIBLER'sche Verfahren ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand, um den Krystallgehalt, die Korngröfse und damit die Qualität dieser ersten Produkte zu bestimmen.

Um die Krystalle des Rohzuckers nach ihrer Gröfse sortieren zu können, mufs man das Verfahren jedoch in unwesentlicher Weise geändert zur Anwendung bringen.

Wenn man Rohzucker nach der ursprünglichen, von SCHEIBLER angegebenen Methode zur Bestimmung des Raffinationswertes behandelt, so resultiert nach dem Trocknen in der Regel ein mehr oder minder fester Kuchen, welcher aus den aneinander gekitteten Krystallen des Rohzuckers besteht.



Nimmt man jedoch das Auswaschen des Zuckers mit den alkoholischen Lösungen in einem weiten Trichter vor, der ein fortwährendes Rühren des Krystallbreies gestattet, so bleiben, wenn man genau, wie weiter unten angegeben, verfährt, die Krystalle als loser Sand zurück. Mittels eines Siebes von gegebener Maschenweite ist es nun möglich, den Gehalt an Krystallkörnern über oder unter einer gewissen Gröfse in diesem Sande zu bestimmen. Das Trichterrohr *b* enthält einen Filzpfropfen, der bis an die Einmündung in den Trichter reicht. An dem unteren Ende ist das Trichterrohr durch einen einfach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen und mit der Luftpumpe in Verbindung gebracht. In dem Trichter *A* werden 50 g Rohzucker genau nach der SCHEIBLER'schen Methode mit Alkoholäther, absolutem Alkohol, 96 und 92 prozent. Alkoholzuckerlösung behandelt. Man rührt jedesmal mit einem Glasstabe um, dessen unteres Ende mit Kautschuk überzogen ist, und saugt jedesmal möglichst gut mit der Luftpumpe ab. Hierauf bringt man die 85 prozentige angesäuerte Alkoholzuckerlösung auf den Zucker, läfst sie 10 Minuten unter fortwährendem leisen Rühren einwirken, saugt dann ab und wiederholt dies noch ein- bis zweimal. Man bringt nun in umgekehrter Reihenfolge die alkoholischen Lösungen auf und rührt wieder jedesmal um. Sobald die Alkoholäthermischung abgesaugt wurde, stellt man den Trichter in den Trockenschrank.

Nach dem Trocknen wird das Gewicht des Krystallsandes konstatiert und derselbe mittels eines kleinen Handsiebes abgesiebt, dessen Maschenweite man gewählt hat. Man siebt so lange, bis keine Körner oder bei jedesmaligem Schwenken nur vereinzelte Körner durchfallen, und bestimmt das Gewicht der beiden Sorten.

Die Resultate einzelner mit demselben Zucker angestellten Versuche ergaben sehr geringe Differenzen, welche unter 1 p. c. blieben.

Nachdem so die Körnung des Zuckers bestimmt wurde, vermengt man die beiden Sorten und polarisiert. Die Polarisation auf das Gewicht des gesamten Waschrückstandes bezogen, wie es vor dem Sieben konstatiert wurde, ergiebt den Krystallgehalt des ersten Produktes. Die Resultate weichen blofs um einige Zehntel Prozente von jenen ab, die man erhält, wenn man den Raffinationswert in dem von SCHEIBLER angegebenen Apparate bestimmt.

Als Sortiersieb diente ein Messingdrahtsieb, welches auf dem Wiener Zoll 25 Maschen enthält. (SCHEIBLER'S N. Z. **16**. 197—98.)

A. Livache, *Über die Oxydation der Öle.* Der Vf. hat früher (**83**. 202; **84**. 94)

gezeigt, dafs das Trocknen der Öle durch Zusatz von gewissen Metallen (besonders Blei oder Mangan) sehr beschleunigt werden kann. Er hat jetzt diese Untersuchungen fortgesetzt und auf eine gröfsere Zahl trocknender und nicht trocknender Öle ausgedehnt, wobei er zu folgendem Resultate gelangt ist.

Bei trocknenden Ölen wirkt in erster Linie der Sauerstoff, indem er die Öle in feste Produkte umwandelt; die nicht trocknenden Öle werden dadurch langsam ranzig, wobei ein Teil der unlöslichen Fettsäuren in lösliche übergeht; mit der Zeit nimmt diese Umwandlung kontinuierlich zu, und die Fettsäuren von hohem Molekulargewichte spalten sich in solche von niedrigerem. (C. r. **102.** 1167—70. [24.*] Mai.)

W. Thomsen, *Über die Eigenschaften von Kautschuk.* Der Vf. bespricht die Einwirkung von Luft, Kohlensäure, Wasserstoff und anderen Gasen, sowie von verschiedenen Ölen auf vulkanisierten Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 710; Polyt. Journ. **259.** 563—564.)

Kleine Mitteilungen.

Zellentheorie nach den Eigenschaften des Stahls, von F. Osmond und J. Werth. Die Vff. veröffentlichen Resultate eingehender Studien und zahlreicher Versuche über diesen Gegenstand, denen folgendes zu entnehmen ist.

Jeder auf dem Wege der Schmelzung erhaltene Stahl, einerlei, ob härtbar oder nicht, wird aus ein und denselben Elementarpolyedern von einem mittleren Durchmesser von beiläufig $^1/_{100}$ mm gebildet. Diese Elementarpolyeder setzen sich ihrerseits zusammen aus Körnern von weichem Eisen, die mit einer Hülle von Kohlenstoffeisen umgeben sind; die Dicke dieser Hülle wechselt mit der Härte des Stahles und den physikalischen Bedingungen, welche bei der molekularen Anordnung obwalteten. Diese Körner lassen sich mit einer organischen Zelle vergleichen, deren Kern aus Eisen und deren Hülle aus Kohlenstoffeisen besteht; beides zusammen kann mit dem Namen „einfache Zelle“ bezeichnet werden.

Die Elementarpolyeder sind stets Konglomerationen aus einfachen Zellen und sollen hiernach „zusammengesetzte Zellen“ heifsen. Sie besitzen keine Umhüllung. Diese zusammengesetzten Zellen bilden ihrerseits unter bestimmten Bedingungen wieder komplexe Agglomerationen ohne Umhüllung, welche zusammengesetzte Zellen zweiter Ordnung genannt werden können, zur Unterscheidung von den früheren zusammengesetzten Zellen erster Ordnung.

Die Umhüllungen der einfachen Zellen durchziehen die ganze Masse des Stahles als ein zusammenhängendes Netz von Kohlenstoffeisen, und das, was beim Stahle das „Korn“ genannt wird, ist identisch mit den „zusammengesetzten Zellen“.

Wenn die Zellen keinerlei geometrischer Anordnung unterworfen sind, und wenn sie ihre vollständige Umhüllung besitzen, ist der Stahl homogen.

Der Kohlenstoff des Stahles, welcher im allgemeinen gebundener Kohlenstoff genannt wird, bildet zwei verschiedene Varietäten.

1. Den wirklich an das Eisen gebundenen Kohlenstoff oder den Kohlenstoff des abgelassenen Stahles (Carbone de recuit), so genannt, weil er im abgelassenen Stahle, worin er den Kitt bildet, vorherrscht.

2. Den Kohlenstoff des gehärteten Stahles (Carbone de trempe), der im Eisen wahrscheinlich aufgelöst, aber nicht mit demselben verbunden ist; er findet sich vorherrschend in den peripherischen Teilen des Stahles und in dem Kerne der Zellen verteilt.

Auch das Eisen findet sich im Stahl in zwei allotropen Formen vor, und zwar als Eisen α, welches im abgelassenen Stoffe vorherrscht, und als Eisen β, welches im gehärteten oder im kalt gehämmerten Stahle sich mit dem Eisen α in wechselndem Verhältnisse, je nach der Intensität der Ursachen, welche seine Bildung darin veranlafst haben, gemengt findet.

In dem nach Erhitzung auf Rotglut langsam erkalteten Stahle ist der gröfste Teil des Kohlenstoffes mit dem Eisen chemisch verbunden. Bei einer gewissen Temperatur tritt eine Aufhebung dieser chemischen Verbindung von Kohlenstoffeisen ein, eine „Dissolution“, insofern als hierbei nachgewiesenermafsen Kohlenstoff frei wird. Eine eigentliche chemische Zerlegung (Décomposition) kann dieses Freiwerden von Kohlenstoff deshalb nicht genannt werden, weil bei jeder neuen Wiedererwerbung, welcher ein langsames Erkalten folgt, eine Rückbildung in Kohlenstoffeisen vor sich geht.

Daneben besteht eine Varietät Kohlenstoff im Stahle, welche besonders mächtige Affinität besitzt und vom Eisen nicht abgegeben wird.

Jeder rotglühende Stahl enthält gleichzeitig überschüssiges Eisen, ein oder mehrere Kohlenstoffeisen und freien Kohlenstoff.

Die Ursachen der Umwandlung des Eisens in die allotropischen Zustände α und β sind beim kalten Stahle Schlag und Druck; beim erwärmten Stahle erfolgt eine gleiche Umwandlung durch das Härten, aber nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff, und zwar um so vollständiger, je gröfser der Kohlenstoffgehalt ist.

Die Bildung der „einfachen Zelle“ erfolgt beim Erkalten geschmolzenen Stahles in ähnlicher Weise, wie die Bildung jener isotropischen kleinen Kügelchen, welche VOGELSANG unter dem Mikroskop entstehen sah und von ihm „Globuliten“ genannt wurden. Diese sind als die erste Kundgebung krystallinischer Kräfte zu betrachten, welche irgend eine Substanz zu individualisieren streben.

Globuliten von Eisen bilden sich hier wie in einer Mutterlauge, bestehend aus Kohlenstoffeisen und verschiedenen Verbindungen des Eisens mit Metalloiden, heften sich, da sie nahe dem Schmelzpunkte aufserordentlich plastisch sind, aneinander und deformieren sich gegenseitig, indem sie sich hierbei nach polyedrischen Flächen abgrenzen. Später erstarrt aufsen, um die Granulationen auch Kohlenstoffeisen, welches den Kitt zwischen ihnen bildet. Die Bildung der zusammengesetzten Zelle erfolgt durch regelmäfsiges Wachstum um die als Organisationsmittelpunkte dienenden einfachen Zellen herum.

Die Vff. fassen demgemäfs schliefslich ihre neue „Zellentheorie nach den Eigenschaften des Stahles“ in die vier Hauptprinzipien zusammen:

1. In die Bildung der einfachen Zellen.
2. In die Bildung der zusammengesetzten Zellen.
3. In die allotropische Umbildung des Eisens.
4. In die Dissociation des Kohlenstoffeisens, worunter nicht eine Zerlegung, sondern gleichsam nur eine Sistirung der chemischen Verbindung zwischen Kohlenstoff und Eisen verstanden ist.

Im Anhange zu den Resultaten ihrer dreijährigen eingehenden Untersuchungen und Studien geben die Vff. noch eine Reihe von Erklärungen über die bekannten Eigenschaften des Stahles mit Zugrundelegung ihrer neuen Theorie. (Annales des mines 1885. Juli und August; Österr. Ztschr. **34.** 224—25.)

Inhalt: Amagat, E. H., Atomvolum des Sauerstoffes 530. — Arth, G., Mentholderivate 535. — Bohland, K., Best. des Stickstoffes im Hundeharn 539. — Canzoneri, F., u. G. Spica, Acetyl-β-Imidobuttersäureäther 532; Tetramethylpyridin 537. — Cervello, V., Adonis cupaniana 535. — Chibret und Izarn, Nachw. der Alkaloide 540. — Errera, G., α-Phenylpropylen 533; Äthylphenol 533. — Fresenius, W., Normallösungen 538. — Gautier, H., Direkte Chlorierung des Methylbenzols 534. — Gorgeu, A., Doppelsilikate 530; Alkalische Haloidsalze, Einw. von Luft 531. — Hammarsten, O., Mucin 537. — Hanriot, Einwirk. von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzoesäure 533. — Hardy und Calmels, Jaborin 535. — Klein, D., und A. Berg, Zerstörung der Dampfkessel 541. — Levoir, L. C., Erhärtung der Cemente 541. — Liebscher, G., Die Zuckerkrisis 541. — Livache, A., Oxydation der Öle 542. — Mikhailoff, Trennung des Globulins von Albumin im Blutserum 540. — Moissan, H., Gasförmiges Phosphoroxyfluorid 530. — Mulder, E., Einw. von Cyanbromid auf Äthylalkohol 532. — Oliveri, V., und A. Denaro, Quassiin 536. — Osmond, F., und J. Werth, Zellentheorie nach den Eigenschaften des Stahls 543. — Ott, A., Best. des Globulins im Harn 540. — Oudemans, A. C. jun., Zersetzung des Kaliumchlorochromats und Kaliumfluochromats durch Wärme 531. — Pellizzari, G., Reduktion des Nitrobenzylchlorids 533. — Pickering, Sp. U., Modifikationen der Doppelsulfate 531. — Redlich, Th., Qualitätsbestimmung von Rohzucker 541. — Salkowski, E., Best. der Schwefelsäure im Harn 541. — Skalweit, J., Best. des Glycerins in Wein und Bier 541. — Strohmer, F., Absorptionsapparat für Kohlensäurebest. 538. — Thomsen, W., Eigenschaften des Kautschuks 513. — Varenne, E., Koagulation des Hühnereiweifs 537. — Wolff, A., und J. Nega, Nachweis von Quecksilber im Harn 540. — Wroblewski, S., Dichte der flüssigen Luft und Atomvolum des Sauerstoffes 529.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 30. Chemisches Central-Blatt. 28. Juli 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 7. Abhandlung. *Über den Wärmewert der Oxybenzole*, von F. STOHMANN, P. RODATZ und H. HERZBERG. Die Verbrennungswärme einiger Oxybenzole hat der Vf. früher durch Verbrennung mit chlorsaurem Kali bestimmt und gefunden: Phenol 7681, Resorcin 6098, Brenzkatechin 6075, Pyrogallol 4891.

Die Versuche wurden zur Kontrolle wiederholt und die Verbrennung in freiem Sauerstoffe vorgenommen. Man fand:

	Wärmewert pro Gramm	Wärmewert pro Grammmolekül
	cal	cal
Phenol, $C_6H_5(OH)$ . .	7716	725 304
Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$	6075	668 250 (nach früh. Angab.)
Hydrochinon „ .	6092	670 120
Resorcin „ .	6098	670 780
Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$.	4893	616 266
Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$.	4902	617 652.

Die drei isomeren Dioxybenzole zeigen nur unbedeutende Differenzen in der Verbrennungswärme, welche sich vielleicht auf Zufälligkeiten oder Beobachtungsfehler zurückführen lassen. Dabei ist indessen darauf hinzuweisen, dafs BERTHELOT und WERNER (**85**. 261) für die Neutralisationswärme dieser drei Verbindungen ebenfalls Differenzen gefunden haben, die in ganz gleichem Sinne verlaufen. Für Orthodioxybenzol 8267 cal, für p-Dioxybenzol 15 560 cal und für m-Dioxybenzol 16 397 cal.

Auch bei den Trioxybenzolen zeigt sich keine nennenswerte Abweichung, auch tritt hier dieselbe Erscheinung, wie bei den Dioxybenzolen ein, indem BERTHELOT und WERNER für die Neutralisationswärme fanden: Pyrogallol 13 803 cal, Phloroglucin 18 269 cal.

8. Abhandlung. *Über den Wärmewert der Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen.* Als eine der wichtigsten Aufgaben der Thermochemie ist die Erforschung derjenigen Veränderungen, welche durch den Eintritt gleicher Radikale in verschiedene Verbindungen herbeigeführt werden, zu bezeichnen, da sich auf diesem Wege Gesetzmäfsigkeiten ergeben müssen, die schliefslich zur Auffindung von Konstanten führen werden, durch die der Wärmewert jeder Verbindung von bekannter Konstitution sich im voraus feststellen lassen wird. Mit der Sammlung hierauf bezüglichen Materiales sind die Vff. seit langem beschäftigt und beabsichtigen jetzt die Ergebnisse ihrer Untersuchungen, zu kleinen Gruppen geordnet, der Öffentlichkeit zu übergeben.

Vergleicht man die Verbrennungswärmen und die sich daraus unter Benutzung der

BERTHELOT'schen Zahlen C = 94 cal, H_2 = 69 cal ableitenden Bildungswärmen des Benzols und der Oxybenzole, so ergeben sich Beziehungen, die zwar in geringem Maße schwankend sind, im großen aber doch so hervortreten, daß mit der Substitution je eines Atomes Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe eine konstante Veränderung des Wärmewertes der Verbindung im negativen Sinne, und eine konstante Veränderung der Bildungswärme, letztere aber positiv verlaufend, eintritt.

Folgende Zahlenreihe liefert hierfür den Beweis.

	Verbrennungs-wärme	Bildungs-wärme	Differenz gegen Benzol
Benzol, fest . . .	777 262	— 6 262	—
Phenol	723 659	+ 47 341	53 603
Brenzkatechin . .	668 250	+102 750	54 506,2
Hydrochinon . .	670 120	+100 880	53 571,2
Resorcin . . .	670 780	+100 220	53 241,2
Pyrogallol . . .	616 266	+154 734	53 665,3
Phloroglucin . .	617 652	+153 348	53 203,3

Mit dem Eintritte jeder Hydroxylgruppe in das Benzol verändert sich daher der Wärmewert um durchschnittlich —53,6 cal.

Für die Bildung der festen Oxyverbindungen des Benzols kann man also die allgemeine Gleichung:

$$C_6H_6—H_n + (OH)_n = 777\,262 — n\,53{,}6 \text{ cal}$$

aufstellen.

Dieser Wert scheint unverändert zu bleiben, wenn neben dem Hydroxyl noch andere Radikale in das Benzol eintreten. Der Wärmewert der Benzoesäure (**85.** 513), C_6H_5COOH, ist 766 282, der der Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$, ist 712 356, die Differenz beträgt daher —53,9 cal. Hierauf werden die Vff. in einer der nächsten Abhandlungen, bei den Carbonsäuren des Benzols, zurückkommen.

Andere Wärmetönungen treten ein, wenn die Hydroxylgruppe, Wasserstoff ersetzend, sich mit anderen Körpern vereint. Der Wärmewert der Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$, ist 356 242 (**85.** 513), der der Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$, ist 261 750 cal, die Differenz beträgt hier 2.47,2 cal.

Die Verbrennungswärme des Isopropylalkohols, $(CH_3)_2CHOH$, ist nach LOUGUININE (**80.** 496) 478 254 cal. Geht dieser durch Substitution von je einem Atom Wasserstoff der beiden Methylgruppen durch Hydroxyl in Glycerin, $(CH_2OH)_2CHOH$, über, so beträgt die Wärmetönung 2.40,5 cal, da (**85.** 513) der Wärmewert des Glycerins 397 164 cal ist. Wir haben daher drei verschiedene Größen der Wärmetönung, die aber unter sich gleichmäßige Differenzen zeigen, nämlich:

		Differenz
bei den Oxybenzolen von	—53,6 cal	6,4 cal
bei der Weinsäure	—47,2 „	6,7 cal
beim Glycerin	—40,5 „	

Diese Verschiedenheiten scheinen im Zusammenhange zu stehen mit der verschiedenen Konstitution der Verbindungen. In den Oxybenzolen wird ein Atom Wasserstoff in dem dreiwertigen Methin CH durch Hydroxyl ersetzt. Wenn die Weinsäure normale Dioxybernsteinsäure, $\begin{cases} CH(OH)COOH \\ CH(OH)COOH \end{cases}$, ist, so ist die Substitution der Hydroxylgruppe in je einer der beiden zweiwertigen CH_2-Gruppen erfolgt. Im Isopropylalkohol endlich wird, wenn derselbe in Glycerin verwandelt wird, je ein Wasserstoffatom der beiden einwertigen CH_3-Gruppen durch Hydroxyl vertreten.

Wenn es gestattet ist, aus diesen vereinzelten Beobachtungen, deren weitere Prüfung vorbehalten wird, bestimmte Beziehungen abzuleiten, so würden dieselben folgendermaßen zu formulieren sein:

1. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einem Methin, CH, so beträgt die Wärmetönung —53,6 cal.
2. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einer CH_2-Gruppe, so beträgt die Wärmetönung —47,2 cal.
3. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einem Methyl, CH_3, so beträgt die Wärmetönung —40,5 cal.

Auf diese letzteren Beziehungen soll hier aber nur vorläufig hingewiesen werden, da

weitere Untersuchungen darüber entscheiden müssen, namentlich wollen wir es auch unentschieden lassen, ob die Oxyverbindung der CH_2-Gruppe in den Alkylradikalen CH_3CH_2 denselben thermochemischen Wert besitzt, wie die im Äthylen $CH_2.CH_2$. Gewicht legen Vff. nur auf den sicher erwiesenen Wert der Hydroxylgruppe in den Oxybenzolen. (Journ. prakt. Chem. **33**. 464—72.)

Julius Thomsen, *Über die Verbrennungswärme des Benzols.* STOHMANN (S. 266) erhielt für die Verbrennungswärme des Benzols einen beträchtlich niedrigeren Wert, als der Vf. in seiner ersten und dritten Versuchsreihe aus den Jahren 1880 und 1885. Diese Abweichung sucht letzterer durch die Annahme zu erklären, dafs STOHMANN'S Methode mit mehreren Fehlerquellen behaftet sei, welche auf das Resultat einen beträchtlichen Einflufs ausüben können. Diese Fehlerquellen sind nach seiner Ansicht folgende:

1. Die grofse Dauer des Versuches (eine halbe bis fünfviertel Stunden), wodurch der Einflufs der Umgebung auf die Temperaturerhöhung des Kalorimeters einen beträchtlichen Wert erreichen kann. 2. Die Art der Verbrennung, welche nicht konstant ist, so dafs die Temperatur des Kalorimeters anfangs schnell, später langsam erhöht wird. Er wählt, um dies zu zeigen, einen STOHMANN'schen Versuch aus, bei welchem die Verbrennung 56 Minuten dauert, und die Temperaturerhöhung für je 11 Minuten 70—64—58—52—33 Einheiten der Thermometerskala, in dem ersten Intervalle folglich doppelt soviel betrage, als in dem letzten. 3. Der Wasserwert des Kalorimeters könne in dem von STOHMANN angewendeten Apparate nicht genau bestimmt werden und es sei deshalb der zu benutzende Wasserwert sehr wahrscheinlich gröfser, als der a priori abgeleitete. (Journ. prakt. Chem. **33**. 564—67.)

F. Stohmann, *Entgegnung zu vorstehender Abhandlung des Herrn Thomsen.* Der Vf. widerlegt die von THOMSEN erhobenen Einwände gegen seine Methode wie folgt: 1. Die Versuchsdauer kann ganz nach Belieben geregelt werden; sie wurde absichtlich sehr verschieden gewählt, um unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu arbeiten, und betrug zwischen 25 und 78 Minuten; übte sie einen nennenswerten Einflufs auf das Resultat, so müfste sich eine Proportionalität zwischen der Dauer und dem gefundenen Wärmewerte ergeben, was, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt, nicht der Fall ist.

Versuch Nr.	Dauer in Minuten	Gefundener Wärmewert
6.	25	9969 cal
1.	39	9996
2.	39	9976
7.	55	10041
4.	56	9949
5.	58	10039
3.	78	10012

2. Die Art der Verbrennung ist keineswegs so unregelmäfsig, wie THOMSEN behauptet. Von den von ihm gewählten Zahlen 70—64—58—52—33 ist die vorletzte 52 falsch und mufs 57 heifsen, und die letzte, 33, kann nicht in Rechnung gestellt werden, da die Flamme des brennenden Benzols erlosch, als das Thermometer den Teilstrich 430 erreicht hatte, was nach Ablauf der sechsten Minute dieser letzten Periode erfolgte. Vergleicht man die gegebenen Zahlen, so findet man, dafs die Verbrennung in der letzten Periode des Versuches genau mit derselben Energie verlief, wie in der vorhergehenden und wie in der dritten Periode. Richtig ist dagegen, dafs die Verbrennung in der ersten und in der zweiten Periode um etwas lebhafter war, als in den folgenden. Die dieses ausdrückenden Zahlen treten sehr scharf hervor, weil die Teilstriche des Thermometers sehr kleine Werte repräsentieren, 100 derselben sind = 1,3632° C. Reduziert man die Teilstriche des Thermometers auf Grade, so ergiebt sich ein Ansteigen

in der ersten	Periode von 11	Minuten um	0,958° C.
in der zweiten	„	„	0,872° „
in der dritten	„	„	0,791° „
in der vierten	„	„	0,777° „

und ebenso bis zum Erlöschen der Flamme.

Die Ungleichartigkeit der Verbrennung ist daher weit weniger erheblich, als sie THOMSEN macht. Die Temperaturerhöhung des Kalorimeters ist nicht, wie er behauptet, während der ersten Periode doppelt so hoch, als in der letzten, sondern sie verhält sich in den beiden Perioden wie 0,958 : 0,777.

THOMSEN übersieht ferner, dafs durch die Anwendung der REGNAULT-PFAUNDLER'schen Methode zur Ermittelung der Korrektionszahl $\Sigma \Delta t$ diesem Rechnung getragen wird, und dafs die ganze Methode der Ermittelung der Korrektionszahl gerade für eine nicht gleichmäfsig fortschreitende Veränderung der Temperatur des Kalorimeters von REGNAULT erdacht worden ist.

Aber der Einwurf THOMSEN'S ist auch auf eine andere Weise zu widerlegen. Die Verbrennung des in einem Luftstrome verdampften Benzols verläuft, vom Moment der Einführung der Flamme in die Verbrennungskammer bis zum Momente, wo der die Luft zuführende Hahn geschlossen wird, völlig gleichmäfsig, sobald nur für unveränderten Druck während der Zuleitung der Luft gesorgt wird. Dafs eine derartig auf der Hand liegende Vorsichtsmafsregel nicht verabsäumt wurde, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden. Der gerügte Fehler kann daher in dieser Versuchsreihe nicht gemacht sein. Da aber beide Versuchsreihen genau zu demselben Resultate führen, so hat die etwas verschiedene Verbrennungsintensität in der ersten Versuchsreihe ebenfalls keinen Fehler hervorgerufen.

3. Dafs der Wasserwert des vom Vf. benutzten Kalorimeters nicht genau bestimmbar sei, widerlegt er durch eine genaue Beschreibung des Instrumentes, aus der hervorgeht, dafs sicher für eine gehörige Isolierung gesorgt ist; insbesondere aber dadurch, dafs der berechnete Wasserwert (64,73 g Wasser) mit dem nach der Mischungsmethode in zwei Versuchen ermittelten übereinstimmt (64,7 und 67,2 g). Schliefslich legt der Vf. dar, weshalb er bei der Konstruktion seines Kalorimeters den von BERTHELOT aufgestellten Prinzipien gefolgt ist und nicht den seit dem Jahre 1882 bekannten Brenner THOMSEN'S verwendet hat. (Journ. prakt. Chem. **33**. 568—76.)

Julius Thomsen, *Replik an Herrn F. Stohmann.* (Journ. prakt. Chem. **34**. 55—56.)

F. Stohmann, *Schlufswort zur Polemik mit Herrn Thomsen.* (Journ. prakt. Chem. **34**. 56.)

M. Raoult, *Erweiterung des allgemeinen Erstarrungsgesetzes auf das Thymol und das Naphtalin.* Das von dem Vf. vor einigen Jahren aufgestellte allgemeine Erstarrungsgesetz der Lösungsmittel lautet: „Ein Molekül irgend einer Verbindung erniedrigt, wenn es sich in 100 Molekülen irgend einer Flüssigkeit von verschiedener Natur löst, den Erstarrungspunkt dieser Flüssigkeit um eine Gröfse, welche den beinahe konstanten Wert 0,62° hat".

Die bis jetzt beobachteten Thatsachen haben dieses Gesetz bestätigt. Allerdings wurden die bisherigen Versuche nur mit Flüssigkeiten ausgeführt, deren Erstarrungspunkt wenig verschieden von der gewöhnlichen Temperatur war (Wasser, Benzol, Nitrobenzol, Äthylentribromid, Ameisensäure, Essigsäure etc.), und man kann sich deshalb fragen, ob nicht vielleicht mit Lösungsmitteln von höherem Erstarrungspunkte Abweichungen auftreten. —

Der Vf. hat deshalb weitere Versuche mit Thymol vom Erstarrungspunkte 48,55° und mit Naphtalin vom Erstarrungspunkte 80,10° ausgeführt.

Die genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes bietet bei diesen Körpern einige Schwierigkeit und verlangt besondere Vorrichtungen. Die Lösungsmittel wurden in einen Fufscylinder gebracht und dieser auf ein Flüssigkeitsbad von entsprechender Temperatur gestellt. Sie wurden durch einen konischen Rührer, der sich automatisch bewegt, in beständiger Bewegung erhalten. Zur Bestimmung der Temperatur dienten sehr empfindliche Thermometer, deren Skala nur 15° umfafste. Für jedes Lösungsmittel dient demnach ein besonderes Thermometer; aber alle diese Thermometer waren sorgfältig geprüft und mit einem Normalthermometer verglichen. Zum Bedecken des Fufscylinders diente ein weiter, warm gehaltener, silberner Deckel, welcher die Verdampfung der Flüssigkeit und ihre Erstarrung an der Oberfläche verhütete. Im übrigen war die Beobachtungsmethode dieselbe, wie früher. Man erhält demnach Resultate, welche bis auf $^1/_{50}$° genau sind. Folgendes sind die Ergebnisse:

In Thymol, als Lösungsmittel, bringen organische Substanzen aller Typen und Metalloidchloride eine molekulare Erniedrigung des Erstarrungspunktes hervor, welche überall die gleiche ist und nahezu 92° beträgt.

Das Resultat ist also dasselbe, wie bei Essigsäure und Ameisensäure, nur ist der Wert der molekularen Erniedrigung geändert.

In Naphtalin, als Lösungsmittel, bewirken die Metalloidchloride und die organischen Substanzen (mit Ausnahme der Alkohole und Säuren) eine molekulare Erstarrungspunktserniedrigung von beinahe 82°. Was die Alkohole und Säuren anbelangt, so beträgt bei diesen die Erniedrigung etwa 41, ist also halb so grofs und wird von dem Vf. als anormal betrachtet. Früher wurde für Benzol, Nitrobenzol und Äthylendibromid bei Hydroxylverbindungen eine ähnliche Anomalie beobachtet. Wenn man die normale Erstarr-

ungspunktserniedrigung in einem bestimmten Lösungsmittel durch das Molekulargewicht desselben dividiert, so erhält man, wie der Vf. früher gezeigt hat, die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche 1 Mol. in 100 Mol. des Lösungsmittels hervorbringen würde. Für das Thymol, dessen Molekulargewicht 150 beträgt, $\frac{52}{150} = 0{,}61^\circ$, und für Naphtalin mit dem Molekulargewicht 128 eine Erniedrigung $\frac{92}{128}$ oder 0,64°.

Beide Zahlen, 0,61° und 0,64°, weichen so wenig, als man nur wünschen kann, von der früher gefundenen, 0,62°, ab; deshalb ist das obige Gesetz auch für das Thymol und Naphtalin gültig. Es gilt also überhaupt zwischen 0 und 80° und wahrscheinlich auch noch für höhere Schmelzpunkte. (C. r. **102.** 1307—8. [7.*] Juni.)

Harold Dixon, *Über die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Ausführliche Untersuchung über den in einer vorläufigen Notiz (**81.** 178) berührten Gegenstand. (Journ. Chem. Soc. **49.** 94—112. Januar.)

Henry E. Armstrong, *Die Theorie der gegenseitigen Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff.* Eine Bemerkung zu der vorstehenden Untersuchung von DIXON. (Journ. Chem. Soc. **49.** 112—14. Januar.)

H. Le Chatelier, *Über die Dissociation des Calciumcarbonates.* Die Untersuchungen von DEBRAY über die Dissociation des Calciumcarbonates haben gezeigt, daſs die Zersetzung bei jeder Temperatur mit einer bestimmten Tension der Kohlensäure anhält. Das Gesetz der Veränderung dieses Druckes mit der Temperatur wurde aber bis jetzt noch nicht festgestellt. Der Vf. beabsichtigt, durch die vorliegende Arbeit diese Lücke auszufüllen; zur Bestimmung der Temperaturen dienten zwei thermoelektrische Paare, deren Angaben Vf. zuvor genau bestimmt hatte.

Das gebrauchte Paar bestand aus einem Drahte von reinem Platin, der mit einem Rhodiumplatindrahte zusammen gelötet war. Hiermit wurden folgende Ablenkungen erhalten:

Feste Temperaturen	Temperatur der Lötstellen warm t	kalt t_0	Ablenkung des Galvanometers N
Schmelzpunkt des Goldes	1045°	28°	98°
Siedepunkt des Selens	665°	28°	56°
Siedepunkt des Schwefels	448°	28°	32°.

Aus diesen Zahlen leitet sich für die Kurve der Ablenkung als Funktion der Temperaturen folgende Gleichung ab:

$$N = -14 + 0{,}11\ (t - t_0).$$

Vorversuche mit verschiedenen Varietäten Calciumcarbonat (Marmor, Kreide, gefällt) zeigten, daſs das Calciumcarbonat in diesen verschiedenen Zuständen bei derselben Temperatur dieselbe Spannung besitzt, aber daſs sich das Gleichgewicht um so rascher herstellt, je feiner verteilt das Carbonat ist. Deshalb wurde bei den eigentlichen Versuchen nur gefälltes Carbonat angewendet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate angegeben:

Ablenkung des Galvanometers N	Temperatur der Lötstellen kalt t_0	ber. t	Druck beobachtet h
43,5 mm	22°	547°	27 mm
50,2	22	610	46
51,5	24	625	56
64,6	25,5	740	255
64,8	26	745	289
72	26,5	810	678
72,2	25	812	763
78	27	865	1333.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, daſs die Dissociationsspannung des Calciumcarbonats bei 812° dem Atmosphärendruck gleich ist. Man könnte hieraus schlieſsen, daſs die nor-

male Zersetzungstemperatur des Calciumcarbonates beim Brennen auch 812° sei, ebenso wie für das Wasser die normale Siedetemperatur diejenige ist, bei welcher die Spannung des Wasserdampfes gleich der der Atmosphäre wird. Allein dieses ist nicht so. Erhitzt man Calciumcarbonat rasch, so findet man, dafs die stationäre Zersetzungstemperatur 30° höher, als der Schmelzpunkt des Silbers liegt, also bei 925°. Diese Erscheinung ist analog derjenigen, welche der Vf. früher beim Brennen des Gipses beobachtet hat. Die stationäre Temperatur der raschen Entwässerung des Gipses liegt bei 128°, also 28° über der Temperatur, bei welcher die Verwitterungsspannung dieses Salzes den Atmosphärendruck erreicht. Diese stationäre Temperatur ist übrigens unabhängig von dem Drucke, unter dem man arbeitet. Auch das Calciumhydrat, dessen Dissociation der Vf. gegenwärtig untersucht, zeigt diese Eigentümlichkeit.

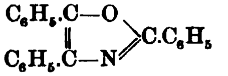
Dieser Unterschied der festen Zersetzungstemperatur von der Dissociationstemperatur erklärt sich aus der Langsamkeit, mit welcher sich das Spannungsgleichgewicht bei den Dissociationserscheinungen herstellt; es ist möglich, durch ein rasches Erhitzen die normale Dissociationstemperatur zu überschreiten; aber man kann sie nur um einen begrenzten Wert überschreiten, weil die Geschwindigkeit der Zersetzung als eine exponentielle Funktion des Temperaturüberschusses sehr rasch wächst, und man bald für bedeutende Zunahmen der Erhitzungsgeschwindigkeit nur sehr geringe Temperaturzunahmen erhält, welche sich dem Mittel der Beobachtung entziehen, so dafs eine anscheinend stationäre Temperatur eintritt. (C. r. **102**. 1243—45. [31.*] Mai.)

4. Organische Chemie.

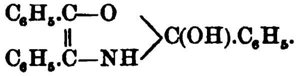
Francis R. Japp und **W. Palmer Wynne**, *Über Imabenzil.* Bei einer Wiederholung der Versuche von Laurent über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzil kam Henius zu dem Schlusse, dafs die drei von Laurent beschriebenen Verbindungen folgende Formel haben:

Imabenzil . . .	$C_{42}H_{32}N_2O_4$
Benzilimid . . .	$C_{42}H_{32}N_2O_4$
Benzilam	$C_{42}H_{32}N_2O_2$.

In einer vorläufigen Notiz über denselben Gegenstand (Ber. Chem. Ges. **16**. 2636) zeigte Japp, dafs das Benzilam, $C_{21}H_{15}NO$, und das Benzilimid, aus welchem es durch Entziehung der Elemente des Wassers erhalten werden kann, die Formel $C_{21}H_{17}NO_2$ hat. Er gab diesen Verbindungen die Konstitution:



Benzilam



Benzilimid.

Diese Formeln sind seitdem von Henius angenommen worden. (Lieb. Ann. **228**. 339; C.-Bl. 1885. 613.)

In der vorliegenden Arbeit bestätigen die Vff., dafs die von Henius angenommene Formel für das Imabenzil korrekt ist, und stützen ihre Meinung auf eine Untersuchung des amorphen Imabenzils, welches nach der Methode von Henius dargestellt wurde. Das krystallisierte Imabenzil haben sie nicht erhalten und konnten deshalb dessen Formel, welche $C_{35}H_{28}N_2O_3$ angenommen wurde, nich rektifizieren.

Es entsteht aus Benzil und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + C_6H_5.COOH + H_2O.$$

Imabenzil, von Henius bereitet, enthält unverändertes Benzil. Im Gegensatze zu der Angabe von Henius kann Imabenzil leicht umkrystallisiert werden; Methylalkohol giebt die besten Resultate. Die Krystalle wurden von L. Fletcher gemessen, und sie stimmen annähernd mit der von Laurent gegebenen Zeichnung überein. Der Schmelzpunkt ist 194°. (Chem. N. **53**. 259. 28. [20.] Mai. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 473—78.)

Francis R. Japp und **W. H. Wilson**, *Über Ammoniakderivate des Benzoins.* Die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoin ist von Laurent und dann von Erdmann studiert worden, sie erhielten eine Substanz von der Formel $C_{28}H_{24}N_2O$, welcher Laurent den Namen *Benzoinam* gab. Erdmann isolierte aufserdem einen Körper von der Formel $C_{14}H_{11}N$, den er *Benzoinimid* nannte.

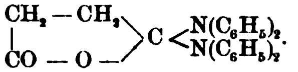
Die Vff. bestätigen die Formel von LAURENT und ERDMANN für das Benzoinam. Ihre Analysen des Benzoinimids führen aber zu der Formel $C_{28}H_{20}N_2$. Sie betrachten dasselbe als ein Analogon des *Diphenanthrylenazotids*, $C_{28}H_{16}N_2$, und nennen es, da es nicht länger als ein Imid angesehen werden darf, *Ditolanazotid*. Es kann sehr leicht von den übrigen, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzoin entstandenen Produkten getrennt werden, wenn man das Benzoin mit geschmolzenem Ammoniumacetat erhitzt, bis alles Ammoniumsalz verflüchtigt ist.

Eine dritte von den früheren Beobachtern nicht erwähnte Substanz wurde beobachtet. Dieselbe bildet sich in reichlicher Menge, wenn Benzoin mit alkoholischem Ammoniak einige Wochen in der Kälte in Berührung bleibt. Sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen schiefen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkte 199°. Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{23}NO_2$. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = C_{28}H_{23}NO_2 + 2H_2O.$$

Da ihre Konstitution noch nicht festgestellt ist, so nennen sie die Vff. vorläufig *Benzoinidam*. (Chem. N. **53**. 259. 28. [20.] Mai. London, Chem. Soc.)

A. Piutti, *Über die Succinderivate des Diphenylamins.* Erhitzt man Bernsteinsäure mit Diphenylamin auf hoher Temperatur, so bildet sich Wasser; nimmt man, nachdem die Wasserdampfentwicklung aufgehört hat, das Produkt mit Äther auf, so bleibt das Diphenylaminsuccineïn ungelöst. Man reinigt durch Krystallisation aus Essigsäure und Alkohol und erhält einen bei 234° schmelzenden Körper von der Formel:



Die ätherische Lösung enthält *Diphenylsuccinaminsäure:*

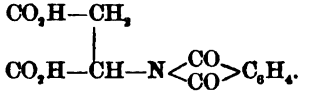
$$C_2H_4<{CO.N(C_6H_5)_2 \atop COOH},$$

welche man durch Behandeln mit Ammoniak und Zersetzen des Ammoniaksalzes mittels einer Mineralsäure isoliert. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 3 Vol. Wasser in rhombischen voluminösen, bei 119° schmelzenden Tafeln und bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 467.)

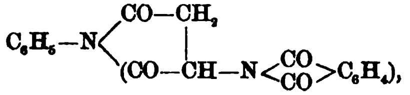
A. Piutti, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylaminphtaleïn.* Letzteres kann durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Diphenylamin dargestellt werden. Die Reaktion ist bei 140° vollständig. Man eliminiert das überschüssige Diphenylamin durch konzentrierte Salzsäure und erschöpft mit Alkohol, welcher nur wenig Phtaleïn neben einem bei 179° schmelzenden Produkte löst; letzteres, welches ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge beträgt, wurde noch nicht untersucht.

Bei 100° wirkt das Phosphorpentachlorid auf das Phtaleïn energisch ein. Es bildet sich ein krystallinischer Köper, welcher durch Umkrystallisieren aus Essigsäure in flachen, bei 228—229° schmelzenden Prismen von der Formel $C_{32}H_{16}Cl_2O_7(N_8[C_6H_5]_{16})$ krystallisiert. Der zweite, bei 138° schmelzende Körper entsteht in geringerer Menge; er enthält 57,87 p. c. Chlor und ist noch nicht untersucht. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 470.)

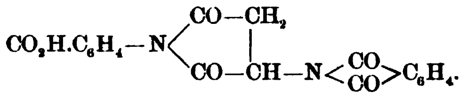
A. Piutti, *Über die Phtalylasparaginsäure.* Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Asparaginsäure. Ihre Formel ist:



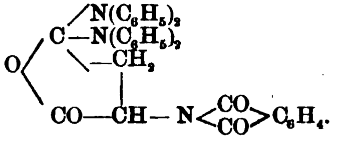
Um die verschiedene Natur der beiden Carboxyle zu demonstrieren, hat der Vf. folgende Versuche angestellt. Anilin verwandelt die Phtalylasparaginsäure in das Phenylimid:



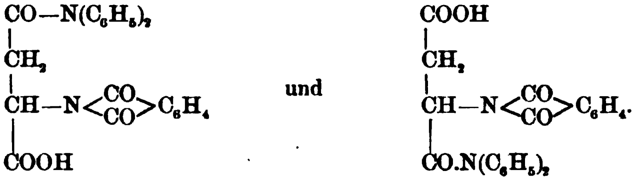
welches aus Essigsäure in glänzenden, bei 263—264° schmelzenden Nadeln krystallisiert Beim Schmelzen mit Amidobenzoesäure entsteht Phtalylasparaginamidobenzoesäure:



Diese Produkte können nur in einer Modifikation existieren; denn die Substitution findet in beiden Carboxylen statt. Dies ist nicht der Fall bei den Körpern, welche durch Einwirkung von Diphenylamin auf Phtalylasparaginsäure entstehen. Hierbei bilden sich neben dem Tetraphenylderivat:



Die beiden Isomeren:



Man isolierte beide Körper, indem man das Reaktionsprodukt in einer kleinen Menge Alkohol löst. Durch Zusatz von Ammoniak wird das *Diphenylamin* und das vorher erwähnte Tetraphenylderivat niedergeschlagen. Man zersetzt die wässerige Flüssigkeit durch Essigsäure und trennt die Säuren durch fraktionierte Destillation aus Alkohol. Die weniger lösliche schmilzt bei 200°, die leichter lösliche bei 112°. Letztere enthält 2 Mol. Krystallwasser. Ihr Anhydrid schmilzt bei 180°; mit Ammoniak zersetzt sie sich, ohne ein beständiges Salz zu bilden; das bei 203—204° schmelzende Isomere ist wasserfrei und hat ein bei 100° beständiges Ammoniaksalz. Der bei 112° schmelzende Körper wird durch Ammoniak zersetzt und in Diphenylasparagin, $\begin{matrix}CON(C_6H_5)_2\\COOH\end{matrix}>C_2H_4-NH_2$, umgewandelt, welches bei 230° unter Zersetzung schmilzt. (Gazz. Chim. Ital. **14.** 473.)

G. Mazzara, *Über einige neue Azoderivate.* Behandelt man das Chlorhydrat des Diamidotriphenylmethans mit Natriumnitrit, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche das Diazoderivat, $CH(C_6H_5)(C_6H_4N{=}NCl)_2$, gelöst enthält. Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht ein gelber Niederschlag, welcher eine Verbindung des genannten Körpers mit $2\,AuCl_3$ ist. Wird das Diazoderivat in eine alkalische Lösung von Thymol gegossen, so entsteht eine orangegelbe Substanz, deren gröfster Teil in Kali unlöslich ist. Dieser Körper hat die Formel:

$$CH(C_6H_5)(C_6H_4N{=}N-C_6H_2.OH.CH_3.C_3H_7)_2.$$

Phosphorpentachlorid liefert bei 130° den entsprechenden gechlorten Körper:

$$CH(C_6H_5)(C_6H_4N{=}N-C_6H_2.Cl.CH_3.C_3H_7)_2,$$

welcher ein amorphes, ziegelrotes, in Chloroform lösliches, in Äther und Benzin wenig lösliches Pulver bildet. Die Azoverbindung wird durch Zinn und Salzsäure reduziert und giebt ein Amidothymol, welches durch Eisenchlorid in Thymochinon übergeführt wird.

Die Gruppe N=N scheint also in dem Thymol in bezug auf OH die Parastellung einzunehmen. (Gazz. Chim. Ital. **15.** 45—50.)

D. Bizzarri, *Über die Bildung der Oxycumarine.* Erhitzt man gleiche Moleküle Malonsäure und Brenzkatechin mit 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, so tritt unter energischer Reaktion eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach Beendigung derselben setzt man eine gleiche Menge Eiswasser zu, erschöpft mit Äther, versetzt die wässerige Flüssigkeit mit einem halben Volum absolutem Alkohol und einem geringen Überschusse von Barytwasser. Hierauf filtriert man, scheidet den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ab und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Man nimmt dann mit absolutem Alkohol wieder auf, entfärbt durch Tierkohle und reinigt durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Essigsäure. Auf diese Weise erhält man rötliche, bei 280—285° unter Zer-

setzung schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem Wasser leichter löslich sind. Durch Kalilauge wird der Körper in der Wärme angegriffen und durch Salpetersäure erst blutrot, dann nach einiger Zeit gelb gefärbt. Der Vf. betrachtet diese Verbindung als ein Metaoxycumarin. (Gazz. Chim. Ital. **15**. 33—37.)

A. Arnaud, *Untersuchungen über die Zusammensetzung, chemische Funktion und Formel des Carotins.* Das Carotin ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{38}$, für welchen der Vf. den Namen *Caroten* vorschlägt. Es krystallisiert in metallglänzenden, rhombischen Tafeln, welche im reflektierten Lichte blau, im durchfallenden orangerot erscheinen. Es fixiert Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod mit Leichtigkeit, zersetzt sich im Vakuum über 300° und giebt dabei eine farblose klebrige Flüssigkeit. Eine charakteristische Reaktion ist die, dafs es sich in Schwefelsäure mit intensiver, indigblauer Farbe löst. Der Vf. hat auch das von Husemann bereits beschriebene *Hydrocarotin* dargestellt, allein er fand, dafs dasselbe nichts anderes, als *vegetabilisches Cholesterin*, $C_{26}H_{44}O.H_2O$, ist. (C. r. **102**. 1119—22. [17.*] Mai.)

Willy Merck, *Über Cocaïn.* Der Vf. stellt in der Einleitung zu der unter obigem Titel veröffentlichten Inauguraldissertation alles Wissenswerte über die Stammpflanze des Cocaïns, ihre Kultur, Pflege und Wirkung zusammen, bespricht dann die von verschiedenen Forschern angegebenen Darstellungsmethoden, Zusammensetzung, Eigenschaften und Salze des Cocaïns.

Der experimentelle Teil behandelt das *Benzoylecgonin, die Synthese des Cocaïns aus den Spaltungsprodukten und Homologe des Cocaïns.*

Bei der Darstellung des Cocaïns im grofsen wurde ein Körper in sehr kleinen Quantitäten als Nebenprodukt erhalten, dessen Zusammensetzung den Analysen zufolge $C_{16}H_{19}NO_4$ ist, welcher sich vom Cocaïn also um einen Mindergehalt von CH_2 unterscheidet, mithin als *Benzoinecgonin* anzusehen ist, wenn man das Cocaïn als ein Methylbenzoylecgonin betrachtet. Die durchsichtigen, prismenförmigen Nadeln des Benzoylecgonins werden bei dem Trocknen auf dem Wasserbade trübe und verlieren Krystallwasser (vgl. Skraup, **85**. 841); die Verbindung schmilzt bei 188,5—189° C. Das Platindoppelsalz des Benzoylecgonins, $(C_{16}H_{19}NO_4.HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert in rotgelben Nadeln, ist in Alkohol sehr schwer löslich, jedoch wird es aus verdünnten wässerigen Lösungen nicht durch Alkohol gefällt.

Setzt man zu einer warmen konzentrierten Lösung des salzsauren Benzoylecgonins eine mäfsig starke konzentrierte Platinchloridlösung, dann ballt sich der sofort entstehende Niederschlag zusammen und bildet eine gummiartige, knetbare Masse, die bald fest wird und sich dann ziemlich schwer wieder löst. Das Platinsalz schmilzt bei 200°, wobei Benzoesäure sublimiert, bei 192° fängt es an, sich zu bräunen.

Das Goldsalz, $C_{16}H_{19}NO_4HCl.AuCl$, löst sich in viel heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und leicht in Alkohol. Die gelben Blättchen fangen sich bei 198° zu bräunen an und schmelzen bei 202°; etwas über dem Schmelzpunkte verkohlt es, wobei ebenfalls Benzoesäure sublimiert. Das Pikrat verhält sich analog wie das pikrinsaure Cocaïn.

Schon beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im offenen Rohre spaltet sich das Benzoylecgonin, glatter beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°. Als Spaltungsprodukt wurde Benzoesäure und Ecgonin nachgewiesen. Besser erhält man das Ecgonin durch Eindampfen des Benzoylecgonins mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure bis zur Sirupskonsistenz und Trennen von der Benzoesäure mittels Äther. Das Benzoylecgonin scheint nicht in den Cocablättern zu präexistieren, sondern erst beim Behandeln des Cocaïns mit Wasser zu entstehen.

Um das Cocaïn aus seinen Spaltungsprodukten synthetisch zu gewinnen, wurde das Benzoylecgonin mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 100° fünf Stunden lang erhitzt. Die reichliche, in dem Reaktionsprodukte vorhandene Menge Benzoesäureäther liefs keinen Zweifel darüber, dafs durch das Kalihydrat das Benzoylecgonin gespalten war.

Als das Erhitzen ohne Alkali vorgenommen worden war, zeigte sich bei dem Behandeln der Masse mit Wasser das von Lossen beobachtete Verhalten des jodwasserstoffsauren Cocaïns; nach dem Zersetzen mit feuchtem Silberoxyd wurde in der That freies Cocaïn erhalten, welches dem natürlichen in allen Eigenschaften glich. Bessere Ausbeute an Cocaïn erhält man, wenn man das Benzoylecgonin ohne Methylalkohol mit einem Überschusse von Jodmethyl im geschlossenen Rohre behandelt. Aus seinem Jodid kann man das Cocaïn mit Ammoniak in Freiheit setzen. Nach dieser Methode konnten etwa 80 p. c. der theoretischen Ausbeute an Cocaïn erhalten werden, während Skraup (l. c.) aus Benzoylecgonin, Natriummethylat und Jodmethyl nur etwa 4 p. c. erhielt.

Schwieriger gestaltete sich die Synthese des Cocaïns aus dem Ecgonin. Es wurde zuerst versucht, aus Ecgonin durch Einführung der Benzoylgruppe Benzoylecgonin dar-

zustellen. Der Versuch dieses letztere aus Benzoesäure und Ecgonin, welche man mit Wasser, dem wenige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, versetzte, zu gewinnen, scheiterte, ebenso wie derjenige, durch Eintragen von Ecgonin in geschmolzenes Benzoesäureanhydrid die gewünschte Verbindung zu erlangen. Günstigere Resultate hatte der Versuch, vom Ecgonin direkt zum Cocaïn zu kommen. Es wurden einige Gramme wasserfreies Ecgonin mit Benzoesäureanhydrid und Jodmethyl in dem durch folgende Gleichung angegebenen Verhältnisse zehn Stunden auf 100° erhitzt:

$$2C_9H_{15}NO_3 + (C_7H_5O)_2O + 2CH_3J = C_{17}H_{21}NO_4HJ + C_9H_{15}NO_3HJ + C_7H_5O_2CH_3.$$

Die Ausbeute an Cocaïn war so gering, daſs keine Analyse davon gemacht werden konnte, die Reaktionen jedoch, sowie der Schmelzpunkt (97—98°) stimmen mit denen des natürlichen Cocaïns überein, so daſs es keinem Zweifel unterliegen kann, daſs die erhaltene Base mit Cocaïn identisch ist.

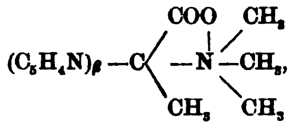
Benzoylecgonin wurde mit Jodäthyl in geringem Überschusse acht Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt und aus der Reaktionsmasse nach Behandlung derselben mit Chlorsilber und dann mit Platinchlorid ein Platinsalz von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{23}NO_4HCl)_2PtCl_4$ erhalten. Dasselbe stellt das Salz des Äthylderivates des Benzoylecgonins vor, welchem der Name *Cocäthylin* beigelegt wurde; diese Base krystallisiert in prachtvollen, glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 109° C. Das Chlorid des Cocäthylins ist auſserordentlich hygroskopisch und schmilzt schon zwischen 46—48°; das Jodid ist sehr unbeständig, das Sulfat konnte krystallisiert nicht erhalten werden. Wie von Prof. Falk mit Katzen angestellte Versuche zeigten, stimmen das Cocaïn und das Cocäthylin in der lokalanästhesierenden Wirkung fast vollkommen überein; nur darin besteht ein Unterschied, daſs Cocaïn Mydriatis hervorruft, Cocäthylin nicht (in Dosen bis zu 5 mg geprüft). Auch bei Fröschen zeigte das letztere eine lokalanästhesierende Wirkung. Mit Rücksicht auf die in letzter Zeit besprochenen Intoxikationen durch Cocaïn dürfte es sich empfehlen, zur Lokalanästhesie an Stelle des Cocaïns das weniger giftige Cocäthylin zu verwenden.

Das *Cocaisopropylin* wurde aus Benzoylecgonin und Isopropyljodid gewonnen. Das jodwasserstoffsaure Salz zeigte sich bedeutend beständiger, als die entsprechenden Salze des Cocaïns und Cocäthylins. Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4$, ist eine in heiſsem Wasser wenig lösliche mattorange Verbindung; die freie Base schmilzt bei 60 bis 61°.

Von sonstigen Homologen des Cocaïns wurden das *Cocapropylin*, $C_{19}H_{25}NO_4$, aus Benzoylecgonin und normalem Propyljodid hergestellt; es schmilzt bei 76°. *Normalbutyliertes und isobutyliertes Benzoylecgonin* wurden als klebrige Massen erhalten, die selbst nach Wochen nicht krystallinisch wurden.

Bis jetzt ist es noch nicht erwiesen, ob das Ecgonin eine Carboxylgruppe enthalte, $C_8H_{14}NO.COOH$, also ein dem Tropin isomerer Körper sei, indem ein Wasserstoffatom durch Carboxyl ersetzt sei. Versuche, aus dem Ecgonin durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre auf 200° Kohlensäure abzuspalten, ergaben keine Resultate (vergl. Calmels und Gossin, **85**. 488.) (Inaug.-Dissertat. Kiel 1886. Neues Chem. Laborat. d. Universität.)

E. Hardy und **G. Calmels**, *Über das Pilocarpin.* Das Pilocarpin ist von Hartnack und Meyer analysiert worden, woraus sich die Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2$ ergab. Die Vff. haben verschiedene Verbindungen desselben dargestellt, unter anderen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Silbernitrat etc. Sie geben ihm die Konstitutionsformel:



welche zeigt, daſs die eine Hälfte des Moleküls Betaïn, und die andere Pyridin ist.

Pilocarpidin. Parodi erhielt aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Pilocarpins ein neues Alkaloid, dem er den Namen *Jaborandin*, $(C_{10}H_{12}N_2O_3)$, gab. Er überzeugte sich, daſs dasselbe in dem Jaborandi präexistiert. Chastaing gab an, daſs er denselben Körper mit rauchender Salpetersäure aus Pilocarpin, und seltsamer Weise auch mit rauchender Salzsäure erhalten habe, was er durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes erklärte. Hartnack fand bei einer neueren Untersuchung in den Mutterlaugen das Alkaloid von Parodi wieder auf und auſserdem noch ein anderes Alkaloid, Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$.

Die Vff. haben weder durch Einwirkung von Salpetersäure, noch von Salzsäure, das Alkaloid $C_{10}H_{12}N_2O_3$ erhalten können, wohl aber stets das Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, welches sehr wenig oxydierbar ist, durch rauchende Salpetersäure nicht angegriffen wird, und in den von CHASTAING genau beschriebenen Salzen H_2O enthält. Das Pilocarpidin der Mutterlaugen ist ein Zersetzungsprodukt des Pilocarpins, und existiert nach den Vff. nicht in der Pflanze.

Die Zersetzung erfolgt auf verschiedene Weise unter Aufnahme von Wasser:

$$C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{10}H_{14}N_2O_2 + CH_3OH.$$

(C. r. **102**. 1116—19. [17.*] Mai.)

P. Schützenberger, *Untersuchungen über das Gelatin.* Beim Spalten des Osseïns mit Barythydrat entwickelt sich bei 200° ungefähr der fünfte Teil des gesamten Stickstoffes als Ammoniak. Zugleich entweicht Kohlensäure, und Oxalsäure wird gebildet, welche mit dem Ammoniak im Zersetzungsverhältnisse des Harnstoffes und Oxamids steht. Die von Ammoniak durch Sieden befreite und durch Filtrieren von dem kohlensauren und oxalsauren Barium getrennte Flüssigkeit enthält, nachdem auch der Überschuſs des Baryts durch Schwefelsäure beseitigt ist, nur lösliche und feste Amido- oder Imidokörper. Das Gemenge derselben, bei 120° getrocknet, führt bei der Analyse zu der Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$, wo *n* den Wert 7,2 hat. Der feste Rückstand läſst sich durch neutrale Lösungsmittel (Alkohol von verschiedenem Grade, Wasser, Gemische von Alkohol und Äther) spalten in:

1. Amidosäuren von der Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$, und zwar nach ihrer Wichtigkeit und Menge geordnet: Glykokoll, $C_2H_5NO_2$, Alanin, $C_3H_7NO_2$, Amidobuttersäure, $C_4H_9NO_2$, und Leucin oder Amidocapronsäure, $C_6H_{13}NO_2$.

2. Homologe Säuren von der Formel $C_nH_{2n}N_2O_5$ mit einem Werte von *n* zwischen 8 und 10.

Nach älteren und neueren quantitativen Bestimmungen aus des Vf's. Untersuchungen kann man das Gelatin oder vielmehr das Osseïn als durch Association folgender Verbindungen unter Austritt von Wasser betrachten:

1. 1 Mol. Harnstoff oder Oxamid; 2. zwei Gruppen von der Formel $C_nH_{2n}N_2O_5$; 3. vier Gruppen $C_nH_{2n+1}NO_2$, wo *n* = 2, 3, 4 und 6 mit einem mittleren Werte von 3,5 ist. Wenn man annimmt, was sehr wahrscheinlich ist, daſs das Osseïn ein Gemenge mehrerer, einander sehr nahestehender Substanzen ist, von denen die eine durch Spaltung: die Elemente des Harnstoffes, $(CO_2 + 2NH_3)$, und die andere: die Elemente des Oxamids, $(C_2H_2O_4 + 2NH_3)$, liefert, so kann die Konstitution des Osseïns durch eine Gleichung folgender Art ausgedrückt werden, welche den numerischen Resultaten des Versuches genügt, in der man aber für jede homologe Gruppe der konstituierenden Verbindungen einen mittleren Wert von *n* angenommen hat:

$$C_2O_2(NH_2)_2 + \begin{Bmatrix} C_9H_{18}N_2O_5 \\ C_{10}H_{20}N_2O_5 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} 2(C_3H_7NO_2) \\ 2(C_4H_9NO_2) \end{Bmatrix} - 6H_2O = C_{35}H_{62}N_{10}O_{14}.$$

Die Säuren von der Formel $C_nH_{2n}N_2O_5$ (N = 8, 9, 10) bilden einen wichtigen Teil des Spaltungsproduktes. Sie sind schwer in genügender Reinheit zu isolieren, und es gelingt nur durch Aufwand vieler Zeit und durch eine methodische Behandlung unter Benutzung ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Man erhält sie zuerst in Form eines dicken Sirups, welcher sich beim Abdampfen, selbst im Vakuum, immer etwas färbt, und welcher nach sehr langer Zeit schlieſslich zu einer krystallinischen, aus konzentrisch gruppierten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Durch Trocknen bei 100—120° gehen diese Säuren leicht in Anhydride von der Formel $C_nH_{2n-2}N_2O_4$ und $C_{2n}H_{4n-2}N_4O_9$ über. Das Essigsäureanhydrid giebt durch Kochen kein Acetylderivat; die bei 125° eingedampfte Lösung hinterläſst einen dunklen Rückstand, dessen Gewicht gleich dem der ursprünglichen Verbindung ist.

Mit Äthyljodid bei Gegenwart von Alkali erhält man Diäthylderivate von bitterem Geschmacke und sirupartiger Konsistenz, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Werden die Säuren mit überschüssigem Zinkstaub im Wasserstoffstrome auf 330° erhitzt, so geben sie eine beträchtliche Menge eines flüchtigen, stickstoffhaltigen, sauerstofffreien, in Wasser wenig löslichen Öles von eigentümlichem, an DIPPEL'sches Tieröl erinnerndem Geruche.

Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten veranlassen den Vf., sie als Hydropyrrolbasen, C_6H_7N, C_6H_9N, anzusehen. Die Amidosäuren, $C_nH_{2n+1}NO_2$ (Glykokoll etc., Leucin) geben bei gleicher Behandlung solche Produkte nicht. Es wird hierdurch sehr wahrscheinlich, daſs die Säuren $C_nH_{2n}N_2O_5$ ihren Stickstoff in Form einer Imidgruppe, NH, enthalten. Diese Beobachtung gestattet, sich eine

Idee über ihre Konstitution zu machen. Aus Gründen, deren Entwicklung hier zu weit führen würde, ist der Vf. dazu gelangt, sie als Anhydride einfacherer Oxysäuren von der Formel $C_mH_{2m+1}NO_3$ zu betrachten:

$$2(C_mH_{2m+1}NO_3) - H_2O = C_{2m}H_{4m}N_2O_5.$$

Die Gruppen, welche mit dem Oxamid verbunden sind, sind von der Formel: $C_mH_{2m}N_2O_4$ (m = 8 bis 8,5); dies sind die unkrystallisierbaren Glykoproteïne, welche man mit Baryt bei 100° erhält.

Die Gruppen $C_mH_{2m}N_2O_4$ spalten sich bei 200° mit Baryt nach der Gleichung:

$$C_mH_{2m}N_2O_4 + H_2O = C_nH_{2n+1}NO_2 + C_pH_{2p+1}NO_3.(n + p = m)$$

und:

$$2(C_pH_{2p+1}NO_3) - H_2O = C_{2p}H_{4p}N_2O_5.$$

Die wahrscheinlichste Konstitutionsformel für ein Glykoproteïn wird durch die allgemeine Formel:

$$CO_2H.C_nH_{2n}.NH \times C_mH_{2m}.NH.C_pH_{2p}.CO_2H$$ [1]

ausgedrückt.

Diese ist mit dem Harnstoffe oder dem Oxamid durch eine ihrer Carboxylgruppen, CO_2H, verbunden. Bei 200° tritt Spaltung durch Addition von Wasser (H, OH) an den mit $\times$ bezeichneten Punkten ein:

$$CO_2H.C_nH_{2n}.NH \times C_mH_{2m}.NH.C_pH_{2p}.CO_2H + H.OH = CO_2H.C_nH_{2n}.NH_2 + OH.C_mH_{2m}.NH.C_pH_{2p}.CO_2H.$$

Aufser der Bildung der Hydropyrrolbasen hat man:

$$OH.C_mH_{2m}NH.C_pH_{2p}.CO_2H = H_2O + CO_2 + H_2 + C_{m+p}H_{2m+2p-2}:NH.$$

Die Konstitution des Gelatins oder Osseïns ist:

$$C_2O_2<\begin{matrix}N:(CO.C_nH_{2n}.NH.C_mH_{2m}.NH.C_pH_{2p}.CO_2H)_2\\N:(CO.C_nH_{2n}.NH.C_mH_{2m}.NH.C_pH_{2p}.CO_2H)_2\end{matrix}.$$

(C. r. **102.** 1296—99. [7.*] Juni.)

8. Technische Chemie.

A. Nantier, *Über den Einflufs der Superphosphate auf die Zuckerproduktion.* Aus den Versuchsserien zieht Vf. den Schlufs, dafs die Phosphatdünger sich nicht bedingungslos zur Rübenkultur eignen und nicht immer den Zuckerreichtum in der Rübe erhöhen, und dafs sie, wie alle anderen Dünger, nur vorteilhaft angewandt werden können, wenn sie dem Boden fehlen. Unbedingt nötig ist es, sich über den Gehalt des Bodens an Phosphorsäure zu informieren, sei es durch die Analyse, welche in diesem Falle genügend genaue Resultate liefert, sei es durch einen Versuch in kleinem Mafsstabe. Im Falle ihre Anwendung geboten ist, darf man nie Quantitäten in solcher Menge anwenden, dafs durch den Einkaufspreis dieser Dünger der erhaltene Mehrertrag annulliert wird, und endlich scheint es, dafs in gewissen Fällen die unlösliche Phosphorsäure dieselbe Wirkung hat, wie die wasserlösliche

Was diesen letzten Punkt betrifft, müssen noch weitere Versuche bei den verschiedensten Böden gemacht werden, ehe man darüber ein endgültiges Urteil aussprechen kann. (La Sucrerie indigène **27.** 367; Scheibl. N. Z. **16.** 305—8.)

Otto N. Witt, *Über Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen.* Durch Einwirkung von o-Amidoazoverbindungen auf salzsaures α-Naphtylamin entstehen neue Farbstoffe, welche der Vf. Eurhodine nennt. Das typische Eurhodin, dargestellt aus Amidoazotoluol und α-Naphtylamin krystallisiert in orangen Nadeln. Seine Lösung in Äther

---

[1] Diese Formel erklärt die Notwendigkeit, die Glykoproteïne behufs ihrer Spaltung auf 200° zu erhitzen, besser, als der von dem Vf. früher angenommene Ausdruck:

$$CO_2H.C_nH_{2n}.NH.CO.C_pH_{2p}.NH.C_mH_{2m}OH.$$

Nach dieser Formel müfste die Spaltung in Homologe des Leuceïns und in Oxysäure durch einfaches Sieden mit Barytwasser eintreten, wie bei allen Amiden.

ist gelb und zeigt eine prächtige grüne Fluorescenz. Seine Salze sind scharlachrot. Die Formel des Eurhodins ist $C_{17}H_{13}N_3$. Durch Einwirkung von Säuren wird es in Eurhodol, $C_{17}H_{12}N_2O$, umgewandelt, während Äthylnitrit den Äthyläther des Eurhodols, $C_{17}H_{11}N_2OC_2H_5$, giebt. Das Eurhodin ist *Amidonaphtylentoluchinoxalin.*

Eine gröfsere Anzahl Eurhodine kann auf synthetischem Wege durch Einwirkung von o-Diketonen auf Triamine, welche zwei Amidogruppen in der Orthostellung enthalten, dargestellt werden. Die Substanz $C_{20}H_{13}N_3$, welche durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf 1 : 2 : 4 Triamidobenzol entsteht, wurde geprüft und ähnelte dem typischen Eurhodin durchaus. Die vereinigte Oxydation von o-Toluylendiamin und α- und β-Naphtol wurde studiert.

α-Naphtol bringt einen blauen Farbstoff hervor, welcher zur Indophenolgruppe gehört, während β-Naphtol zur Entstehung von einem neuen *Naphtylentoluchinoxalin* führt. Da nur zwei derselben möglich sind, so mufs die neue Verbindung das β-β-Isomere sein. (Chem. N. **53**. 211. 30. [15.] April. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 391 bis 406. Mai.)

Roman Zaloziecki, *Über die Leuchtkraft von Erdöl.* (Pol. Journ. **260**. 127—37.)

Kleine Mitteilungen.

Darstellung von Salzsäure und Ammoniak aus dem Salmiak des Ammoniaksodaprozesses mittels Phosphorsäure, von Otto N. Witt. Der Salmiak wird in einer Retorte mit sirupöser Phosphorsäure zunächst bis zur Austreibung der Salzsäure erhitzt; das gebildete Ammoniumphosphat wird durch weiteres Erhitzen in Ammoniak, welches entweicht, und Phosphorsäure, welche als glasige Säure zurückbleibt, gespalten. In Wasser gelöst, dient dieselbe zur Spaltung neuer Mengen Salmiaks; das Ammoniak geht in den Ammoniaksodaprozefs zurück. (D. P.)

Wetterbeständige Metallanstriche. Die Grundlage zu wetterfesten Metallanstrichen bildet gewöhnlich ein vulkanisierter Firnis, Leinölfirnis, welcher 5—10 p. c. Schwefel enthält. Die Bereitung des Firnisses geschieht auf die Weise, dafs man zuerst die entsprechende Menge Schwefelblüten in heifsem Terpentinöl auflöst, sodann den Leinölfirnis portionsweise zugiebt und das Ganze sodann innig verrührt. Dieser vulkanisierte Firnis ist schon an und für sich als ein vorzügliches Präservativmittel für Metall- und Blechornamente aller Art, sowie auch für Blechverdachungen aus Zink insbesondere zu betrachten, weil er die Oberfläche dieser Gegenstände in das betreffende Schwefelmetall überführt, welches an der schwarzbraunen Farbe zu erkennen ist, und wodurch jede weitere Zerstörung durch Oxydation vermieden wird. Reibt man überdies mit diesem Firnis nichtmetallische Farbekörper an, oder versetzt man ihn mit einer Asphaltlösung, so erhält man ausgezeichnete wetterfeste und feuchtigkeitsbeständige Anstriche auf Metall und Blech in Auswahl für jeweilig vorliegende Zwecke.

Die Verwaltung der niederländischen Staatsbahnen hat Versuche über das Verhalten verschiedener Eisenanstriche auf Eisenblechen angestellt, die ergeben haben, dafs ein Mennigeanstrich den atmosphärischen Einflüssen am besten widersteht. Anstriche mit Englischrot und Eisenoxyden haben mehr oder weniger ungünstige Ergebnisse geliefert. Auch hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dafs der Anstrich auf durch Beizen gereinigten Büchsen besser hält, als auf Blechen, welche durch Abkratzen und Bürsten gereinigt werden. Die Versuchsbleche wurden mit Salzsäure gebeizt, im warmen Wasser abgewaschen, getrocknet und, während sie noch warm waren, geölt. Als besondere Vorzüge des Mennigeanstriches werden seine bedeutende Adhäsion und Elastizität hervorgehoben. (Österr.-ungar. Mont.- u. Metall-Ind.-Ztg. 1886; Pol. Notizbl. **41**. 93.)

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. Dragendorff (Vf.) und Dietrich. *I. Über Aloïn und Aloe.* Da Ammenmilch nach Gebrauch von Aloe abführend auf den Säugling einwirkt, so nahm man an, der wirksame Bestandteil der Aloe gehe in das Blut über. Diese Annahme wurde 1878 durch Versuche Brieger's dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs man aus abgebundenen Darmschlingen lebender Tiere das eingeschlossene Aloeextrakt schwinden sah. Nachdem Vf. dann in Gemeinschaft mit Kubicki und Jundzill erkannt, dafs sich Aloe in Mischungen mit Bier mit Hilfe eines Bestandteiles nachweisen lasse, welchen Czumpelick Aloetin genannt, aber nicht genauer charakterisiert hatte, und nachdem Vf. gezeigt, dafs dieser an seiner Rotfärbung mit Alkalien leicht erkennbare Stoff durch Ausschüttelung angesäuerter wässeriger Lösungen mit Benzin etc. dargethan werden könne, hat Kohn 1882 im Harn nach (ob nur subkutaner?) Aloeanwendung durch Nachweis des Aloetins die Resorption der Aloe konstatiert.

Kohn hat auch gezeigt, daſs selbst nach subkutaner Anwendung von Aloïn bei Tieren neben Nierenentzündung starke Gastroenteritis entstehen könne und dadurch zum Eingehen auf die Frage angeregt, ob nicht auch nach subkutaner Anwendung der wirksamen Aloebestandteile eine Abscheidung derselben oder ihrer Zersetzungsprodukte auf die Darmschleimhaut nachweisbar sei. Wenn die von Kohn an Tieren gesammelten Erfahrungen und einige ältere in der Litteratur beschriebenen Fälle es wahrscheinlich machen, daſs auch gelegentlich einmal tötliche Aloevergiftungen Anlaſs zu einer forensisch-chemischen Untersuchung geben werden, so war doch der Hauptgrund, welcher den Vf. bewog, Dietrich zur Bearbeitung dieses Gegenstandes aufzufordern („Das Verhalten des Aloïn im Tierkörper". Dissert. Dorpat 1885) der, daſs nach der therapeutischen Anwendung von Aloe und deren Präparaten diese die Untersuchung auf andere Gifte komplizieren könnten.

Die in folgendem zu beschreibenden Versuche sind im Hinblick darauf, daſs das Aloïn direkt oder indirekt die Wirkungen der Aloe hervorrufen muſs, groſsenteils mit Barbadoesaloïn und mit der entsprechenden Aloesorte ausgeführt. Weil sich ersteres besonders leicht darstellen läſst, und weil es am häufigsten in der Praxis unter dem Namen „Aloïn" angewendet wird, so wurde gerade dieser Sorte der Vorzug gegeben.

Gegen den Nachweis der Aloe mit Hilfe des sogenannten Aloetins lieſs sich einwenden, daſs letzterer Körper nicht das eigentlich Wirksame der Aloe darstelle, daſs es vielmehr nur ein Zersetzungsprodukt des wirksamen Bestandteiles der Aloe sei, dessen Beziehungen zu diesem nicht einmal genügend geklärt sind. Vf. habe deshalb schon vor einigen Jahren, als er zuletzt durch Meycke über die Erkennung der Aloe im Biere arbeiten lieſs, das Augenmerk darauf gerichtet, daſs der wirksame Bestandteil selbst isoliert werde. Es ergab sich damals, daſs letzteres möglich sei, falls man Ausschüttelungen angesäuerter Lösungen mit Amylalkohol vornehme. Letzteres wurde auch von Dietrich bestätigt und zugleich nachgewiesen, daſs auch durch Essigäther das Aloïn ausgeschüttelt werden könne, daſs es aber aus diesem beim Verdunsten meistens amorph erhalten werde, während die Amylalkoholausschüttelung es bei langsamer Verdunstung gelegentlich krystallisiert lieferte. Aus 100 ccm Wasserlösungen konnten durch die beiden genannten Lösungsmittel noch 0,01 g isoliert werden (1 : 10000). Bei successiver Behandlung mit Petroläther, Benzin, Chloroform, Essigäther oder Amylalkohol lieſs sich durch ersteren nichts isolieren, Benzin und Chloroform nahmen das sogen. Aloetin und ähnliche Substanzen, Essigäther und besser Amylalkohol, wie gesagt, das Aloïn auf. Petroläther lieſs sich demnach zu einer vorbereitenden Reinigung der Auszüge verwenden.

Bei Bearbeitung von Speisebreimischungen, welche Fleisch, Kartoffeln, Schwarzbrot, Kohl enthielten und nach Zusatz von Aloïn einem diastatischen und dann während vier Stunden einem peptonisierenden Prozesse unterworfen waren, lieſsen sich nach dem Kolieren, Mischen mit 3 Vol. Alkohol, Filtrieren nach zwölfstündiger Mazeration, Destillieren etc. durch Amylalkohol aus je 100 ccm Mischung noch resp. 0,1 g, 0,05 g, 0,025 g und 0,015 g Aloïn und die gleichen Mengen Aloe nachweisen, es waren aber die Reaktionen mit 0,015 g Aloïn und Aloe nur noch sehr schwach angedeutet. Aus Speisebrei allein wurde nichts isoliert, was mit dem Aloïn hätte verwechselt werden können.

Aus Harnmischungen, welchen auf je 100 ccm resp. 0,1 g, 0,05 g, 0,025 und 0,015 g Aloïn oder Aloe zugefügt waren, konnte durch Amylalkohol nach vorherigem Ausschütteln mit Petroläther das Drastikum auch bei der kleinsten Menge noch in der zur Identifizierung erforderlichen Quantität wiedergewonnen werden. Es ergab sich aber, daſs auch aloïnfreier Harn an Amylalkohol einen Bestandteil überlieſs, welcher mit Brombromkalium und Gerbsäure Niederschläge gab, ähnlich denen, welche später als dem Aloïn charakteristisch beschrieben werden sollen. Wurde die Amylalkoholausschüttelung verdunstet, ihr Rückstand wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrierte Solution nochmals mit Amylalkohol ausgeschüttelt, so wurde dadurch bei reinem Harne die bezeichnete Substanz beseitigt, aber auch bei den aloïnhaltigen Harnen trat ein Verlust an Aloïn ein, so daſs 0,015 g nicht mehr, gröſsere Mengen allerdings genügend, erkannt werden konnten.

Auch mit Blut, welchem auf je 100 ccm resp. 0,1 g, 0,05 g, 0,025 g und 0,015 g Aloïn oder Aloe zugesetzt waren, wurden Versuche ausgeführt. Nach dem Zumischen von 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) wurde sogleich das dreifache Volum Alkohol von 96 p. c. zugefügt, stark geschüttelt, nach zwölf Stunden filtriert, destilliert, der wässerige Rückstand, nach Behandlung mit Petroläther, mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Der Rückstand des Amylalkoholauszuges lieſs bei allen Portionen, aber bei 0,015 g nur schwach, die Aloïnreaktion erlangen, aber auch hier traten bei Bearbeitung reinen Blutes die Reaktionen mit Brombromkalium und Gerbsäure ein. Es muſste demnach auch hier die bereits oben beschriebene Reinigung vorgenommen werden.

Zur Erkennung des Aloïns dienten folgende Reaktionen: Aloïn (ca. 0,0005 g) werden mit vier Tropfen rauchender Salpetersäure übergossen, die Flüssigkeit auf dem Dampfbade verdunstet, der Rückstand in einem Tropfen Alkohol aufgenommen, wodurch eine rote Lösung entsteht, welche auf Zusatz von wenig alkoholischer Cyankaliumsolution rosa wird. Noch schöner tritt diese Rosafärbung ein, wenn man statt rauchender Salpetersäure solche von 1,4 spez. Ge-

wicht nimmt, aber bei dieser ist wiederum die Rotfärbung der alkoholischen Lösung des Rückstandes weniger ausgesprochen. DIETRICH beobachtete diese Reaktionen noch bei Anwendung von 0,00006 g Aloïn. Außer mit Barbadoesaloïn wurde dieselbe Reaktion auch mit den Aloïnen der Socotora-, Port-Natal-, Curaçao- und Kap-Aloe erhalten, am deutlichsten und schönsten mit dem aus Port-Natal-Aloe dargestellten Präparate, welches allerdings den geringsten therapeutischen Wert haben dürfte.

Goldchlorid färbt das mit einem Tropfen Wasser gelöste Aloïn himbeerrot und später violett (bis zu 0,00006 g erkennbar). Die Reaktion ist bei den Aloïnen der Socotora- und Kap-Aloe etwas weniger deutlich, wie bei denen aus Barbadoes-, Curaçao- und Port-Natal-Aloe.

Gerbsäure trübt die Wasserlösungen des durch Amylalkohol isolierten Barbadoes-Aloïns, doch schwindet die Trübung bei Anwendung eines Überschusses des Reagens. Vf. vermutet, daß diese Reaktion bereits mit einer Umsetzung des Aloïns zusammenhängt. Mit dem Aloïn des Socotora- und der übrigen Aloïne wurde die Reaktion nicht erhalten.

Brombromkalium und Bromwasser geben gelbe Niederschläge (Bromaloïn) in den wässerigen Aloïnlösungen, und ein Überschuß des Reagens bewirkt (bei Barbadoes-Aloïn) rotviolette Färbung. Bei der Kap- und Port-Natal-Aloe ist erstere Reaktion weniger empfindlich.

Quecksilberoxydulnitrat bewirkt in der Wasserlösung einiger Aloïne rote Färbungen (besonders schön bei dem Curaçao-Aloïn, nicht bei dem Aloïn der Kap-Aloe).

Aloetin wurde stets durch die schöne Rotfärbung erkannt, welche seine durch Benzinausschüttelung erhaltenen Krystalle mit verdünnter wässeriger Kalilauge oder mit Ammoniakflüssigkeit annehmen. Es scheint sich aus Curaçao- und Port-Natal-Aloe in geringerer Menge gewinnen zu lassen, wie aus den übrigen Aloesorten, und das bestärkt die Vff. in der Überzeugung, daß es sich hier um ein Zersetzungsprodukt handle. Gerade die Aloïne der Curaçao- und Port-Natal-Aloe besitzen größere Resistenz wie die übrigen.

Aus den mit Katzen unternommenen Versuchen geht hervor, daß per os eingeführtes Aloïn, resp. Aloe, zwar z. Tl. resorbiert wird, aber daß doch der größere Teil derselben wieder mit den Fäces den Körper verläßt. Nach 0,5 g Aloïn oder Aloe ließ sich ersteres im Harn der ersten vier Tage nicht sicher nachweisen, wohl aber konnte es innerhalb der ersten drei Tage in den Fäces dargethan werden. Nach 1 g Aloïn konnte dieses in den ersten zwei Tagen im Harn deutlich erkannt werden, und auch die Fäces enthielten bis zum dritten Tage reichliche Mengen von Aloïn. Als eine Katze, welcher 1 g Aloïn per os beigebracht war, nach Ablauf von drei Stunden stranguliert wurde, ließ sich das Drastikum in sehr geringer Menge in den Lungen, im Herzen, Blut, der Leber, den Nieren und der Harnblase, auch in Pankreas und Milz nachweisen, deutlicher noch im Ileum und Dickdarm, und nicht im Duodenum und Jejunum. Bei einem zweiten ähnlichen Versuche fand es sich auch im Duodenum und Jejunum in geringerer Menge. Auch die Aloetinreaktionen wurden nach Anwendung von 0,5—1 g Aloïn im Harn und den Fäces während der ersten zwei Tage erhalten, so daß für ersteres Exkret der Nachweis der Aloe und des Aloïns sicherer mit Hilfe der Aloetin- wie der Aloïnreaktionen geführt werden kann. Als eine Katze vier Stunden, nachdem sie 1 g Aloïn erhalten hatte, getötet wurde, gelang in den Fäces und im Harn, im Ileum, Jejunum und Dickdarm der Nachweis von Aloetin und Aloïn befriedigend, im Blute wurden nur schwache, bei einem zweiten Versuche keine, im Magen, Duodenum, der Milz und den Nieren keine und in der Leber nur die Aloetinreaktion erhalten. Beide Katzen hatten am Tage des Versuches keine Nahrung erhalten. Bei einem dritten Versuche, wo die gleiche Menge Aloïn der kurz vorher gefütterten Katze beigebracht war, fand sich in Blut, Leber, Galle, Milz und den Nieren weder Aloïn noch Aloetin. Im Duodenum war wenig, mehr im Magen und den übrigen Teilen des Darmtraktus von beiden Substanzen aufzufinden. Bei einem vierten Versuche mit der gleichen Menge Aloe war das Aloetin in der Leber, Galle, Niere und Milz nicht, im Blute nur spurweise, im Duodenum und Jejunum schwach aber deutlich, in den übrigen Teilen des Darmtraktus reichlich aufzufinden. Aloïnreaktionen gaben nur Blut und Duodenum nicht deutlich. Auffallend war bei allen diesen Versuchen, daß Duodenum und Jejunum die Reaktionen des Aloïns und Aloetins nur schwach oder gar nicht gaben, während die übrigen Teile des Darmes, namentlich die unteren sie weit deutlicher lieferten. Dies veranlaßte zwei Versuche, bei welchen Katzen, deren Darm unterhalb des Pylorus unterbunden war, 1 g Aloïn per os beigebracht und dann nach $3^1/_2$ Stunden, nachdem die Tiere stranguliert worden, die einzelnen Organe untersucht wurden. Wenn nun auch bei der Verhinderung schneller Weiterbeförderung im Darme etwas größere Mengen von Aloetin und Aloïn im Blute und den blutreichen Organen, auch in der Galle aufzufinden waren, so bewies doch das nur spurenweisen Vorkommen dieser Stoffe im Duodenum und Ileum und das Fehlen derselben im Jejunum und Dickdarm, daß ein beträchtlicher Anteil des Aloïns unter normalen Verhältnissen unresorbiert durch den Darm geht. Auffallend ist dabei die Armut des Duodenum und Jejunum an Aloïn etc., welche für eine sehr schnelle Weiterbeförderung desselben in diesen Organen spricht. Es wird jedenfalls unter normalen Verhältnissen nur ein kleiner Teil des Aloïns resorbiert, der dann wieder zum größeren Teile durch die Nieren, zum kleineren durch

die Galle aus dem Blute abgeschieden wird. Da im Harn und den sogen. zweiten Wegen Aloetin leichter als Aloïn aufzufinden ist, so erscheint es möglich, daſs ein Teil des letzteren in der Blutbahn zu Aloetin umgesetzt wird, und es wird wahrscheinlich dieses nicht das einzige Zersetzungsprodukt des Aloïns sein, welches im Körper entsteht. In allen Organen, in denen Aloïn nachweisbar war, fand sich noch eine zweite Substanz, welche den wässerigen Auszügen derselben eine rote Färbung verleiht und in Benzin, resp. Amylalkohol nicht übergeht. (Dietrich, Diss. Dorpat 1885; Pharm. Ztschr. f. Ruſsl. **25**. 290—95.)

Ferroneusilber. Unter diesem Namen werden von der Société anonyme Le-Ferro-Nickel in Paris Legierungen hergestellt, welche hauptsächlich aus Eisen, Nickel und Kupfer, resp. auch Zink bestehen, und wobei das Eisen selbst bei verhältnismäſsig gröſster Beimengung die Eigenschaften des Neusilbers nicht nachteilig ändern soll; sie zeichnen sich angeblich sowohl durch Gleichmäſsigkeit, Schmiedbarkeit, Dehnbarkeit und Zähigkeit aus. Nachstehend sind einige Zusammensetzungen solcher Legierungen angegeben:

Zusammensetzung	I	II	III	IV	V	VI
Nickel } Rohnickel	20,30	20,25	20,30	17,85	18,68	18,68
Eisen } Rohnickel	8,70	20,25	24,70	7,65	18,68	22,83
Reines Nickel	—	—	—	0,82	—	—
Weicheisen	16,00	4,50	—	15,18	4,15	—
Kupfer	55,00	55,00	55,00	53,00	53,00	53,00
Manganoxyd	0,92	—	0,92	0,92	—	0,92
Kaliumeisencyanür	0,45	—	0,45	—	—	0,45
Aluminium	0,04	—	0,04	0,04	—	0,04
Zink	—	—	—	5,50	5,50	5,50
Eisencyanür	—	—	—	0,45	—	—

Das Manganoxyd wird dabei zuvor mit dem Kaliumeisencyanür gemischt und dann mit den übrigen Metallen in den Schmelztiegel gebracht, während das Aluminium gegen Ende hinzugesetzt wird, wozu der Tiegel eine Überhitzung zu erfahren hat. (D. P.; Pol. Journ. **260**. 378.)

Inhalt: Armstrong, H. C., Gegenseitige Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff 549. — Arnaud, A., Carotin 553. — Bizzarri, D., Bildung der Oxycumarine 552. — Dixon, H., Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff 549. — Dragendorff, G., und Dietrich, Gerichtliche Chemie (Aloïn und Aloe) 557. — Ferroneusilber 560. — Hardy, E., und G. Calmels, Pilocarpin 554. — Japp, F. R., und H. W. Wilson, Ammoniakderivate des Benzoins 550. — Japp, F. R., und W. P. Wynne, Imabenzil 550. — Le Chatelier, H., Dissociation des Calciumcarbonates 549. — Mazzara, G., Neue Azoderivate 552. — Merck, W., Cocaïn 553. — Nantier, A., Einfluſs der Superphosphate auf die Zuckerproduktion 556. — Piutti, A., Succinderivate des Diphenylamins 551; Phtalylasparaginsäure 551; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylaminphtaleïn 551. — Raoult, M., Erstarrungsgesetz (Thymol und Naphtalin) 548. — Schützenberger, P., Gelatin 555. — Stohmann, F., Verbrennungswärme des Benzols 547; Gegen Thomsen 548. — Stohmann, F., P. Rodatz und H. Herzberg, Kalorimetrische Unters.: Wärmewert der Oxybenzole 545. — Thomsen, J., Verbrennungswärme des Benzols 547; gegen Stohmann 548. — Wetterbeständige Metallanstriche 557. — Witt, O. N., Eurhodine 556; Darstellung von Salzsäure und Ammoniak 557. — Zaloziecki, R., Leuchtkraft von Erdöl 557.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 31. Chemisches Central-Blatt. 4. August 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. D. Van der Plaats, *Berechnung einiger Atomgewichte von Stas.* Die von dem Vf. (**85**. 137) ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen für Kohlenstoff, Phosphor, Zink, Zinn und Wasserstoff haben ihm Gelegenheit gegeben, die Atomgewichtsbestimmungen von Stas einer neuen Berechnung zu unterziehen. Dieses könnte überflüssig erscheinen, insofern es sich um einen Autor handelt, dessen Genauigkeit noch nie angezweifelt worden ist. Gleichwohl hat der Vf. in den Abhandlungen von Stas zahlreiche Rechen- und Druckfehler gefunden, von denen einige recht bemerklich sind.

Die Korrektionen sind nach den Beobachtungen von Stas selbst berechnet. Die ersten Versuche von Stas datieren aus dem Jahre 1860 und sind dann im Jahre 1865 und im Jahre 1876 fortgesetzt. Die Abhandlungen, welche die letzten Bestimmungen enthalten, erschienen aber erst im Jahre 1882. Es ist selbstverständlich, daſs bei Arbeiten dieser Art die Reduktion auf das Vakuum unerläſslich ist. Abgesehen von einigen in die Augen fallenden Irrtümern hat Van der Plaats die von Stas in seiner Abhandlung angegebenen Zahlen zu grunde gelegt, weil letzterer nur selten die Dichte und das Gewicht von 1 l Luft in dem Momente der Wägung angegeben hat. Es lieſs sich nur bei einer Wiederholung der Rechnung schlieſsen, daſs nicht immer dieselbe Zahl für die Dichte der Luft angenommen wurde. Mit Übergehung der Erwägungen des Vf's. über die Einzelheiten der Stas'schen Versuche, über die Korrektionen wegen der Unreinigkeiten der angewendeten Substanzen etc. seien hier nur die Resultate der Berechnungen aufgeführt. Alle Zahlen beziehen sich auf das Atomgewicht 16 für Sauerstoff.

	Atomgewicht nach Stas			Atomgewichte nach der Berechnung Van der Plaats	
	1860	1865	1882	Atomgewichte	Unsicherheit
Ag	107,943	107,930	107,9300	107,930	0,01
Cl	35,46	35,457	„	35,456	0,005
Br	„	79,952	„	79,955	0,01
J	„	126,850	„	126,857	0,01
S	32,0742 [1]	„	„	32,06	0,01
K	39,13	39,137	39,1425	39,144	0,01
Na	23,046 [2]	23,043	23,0455	23,049	0,005
Li	„	7,022	„	7,024	0,01
N	14,041	14,044	14,0550	14,05	0,01
Pb	206,906 (Sulfat)	„	„	206,91	0,05
	206,920 (Nitrat)	„	„		

[1] Berechnet nach der Analyse des Silbersulfates für Ag = 107,943.
[2] Irrtümlich giebt Stas 23,05 cm.

	Molekulargewichte	
	Nach direkter Berechnung der Versuche (Ag = 107,93)	Nach der Summe der angenommenen Atomgewichte (ausgenommen für Ammonium)
NH_4	18,077 bei 18,079	18,078
KCl	74,6022 bei 74,6002	74,600
NaCl	58,5030	58,505
LiCl	42,4801	42,480
NH_4Cl	53,533	53,534
AgCl	143,39095	143,386
KBr	119,0884	119,099
NaBr	103,0061	103,004
NH_4Br	98,034	98,033
AgBr	187,8718	187,885
AgJ	234,7885	234,787
KNO_3	101,1897	101,194
$NaNO_3$	85,0980	85,099
$LiNO_3$	69,0707	69,074
$AgNO_3$	169,9856 bei 169,9713	169,980

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Atomgewichte, wie sie dem Vf. nach den aus den Originalarbeiten berechneten Zahlen am richtigsten erscheinen. Zugleich ist der Grad der Unsicherheit der einzelnen Zahlen mit angegeben.

Tabelle der Atomgewichte nach der Berechnung von Van der Plaats.

Atomgewicht	Unsicherheit	Atomgewicht	Unsicherheit	Atomgewicht	Unsicherheit
Ag 107,93	0,01	Ga 70	1	Rb 85,4	0,1
Al 27,08	0,05	H 1,00	0,005	Rh 104	1
As 75,0	0,3	Hg 200,1	0,2	Ru 104	1
Au 196,7	0,5	In 113,7	0,5	S 32,06	0,01
Ba 137,1	0,1	Ir 193,0	0,2	Sb 120,0	0,2
Be 9,1	0,2	I 126,86	0,01	Sc 44	0,5
Bi 208,0	0,3	K 39,144	0,01	Se 79	0,2
Bo 11,0	0,1	La 138	2	Si 28,0	0,1
Br 79,955	0,01	Li 7,02	0,01	Sm 150	0,5
C 12,005	0,005	Mg 24,4	0,05	Sn 118,1	0,1
Ca 40,0	0,05	Mn 55,0	0,1	Sr 87,5	0,1
Cd 112,1	0,2	Mo 96,0	0,3	Ta 182,8	0,5
Ce 141,5	1	N 14,05	0,01	Te 125	3
Cl 35,456	0,005	Na 23,05	0,005	Th 233	1
Co 58,8		Nb 94	2	Ti 48,1	0,1
od. 60,0	0,5	Ni 58		Tl 204,2	0,5
Cr 52,3	0,3	od. 58,8	0,5	U 240	1
Cs 132,8	0,32	O 16	—	V 51,3	0,1
Cu 63,33	0,0	Os 195	5	W 184,0	0,2
Di 145	3	P 30,95	0,05	Y 89,5	1
Er 166	2	Pb 206,91	0,05	Yb 173	1
F 19,0	0,1	Pd 106,5	1	Zn 65,3	0,1
Fe 56,0	0,05	Pt 194,9	0,2	Zr 90,5	1

(Ann. Chim. Phys. [6.] **7.** 499—530; Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5.** 123—26.)

W. Müller-Erzbach, *Die Konstitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloidsalze).* (Wied. Ann. **27.** 623 bis 630; C.-Bl. 1885. 470 u. 473.)

Berthelot und **Vieille,** *Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen fester Kohlenwasserstoffe.* Zu diesen Versuchen hat sich der Vf. der früher beschriebenen kalorimetrischen Bombe bedient. Die zu verbrennenden Substanzen wurden in Form kleiner

Pastillen mittels einer Presse komprimiert, auf ein Platinblech gelegt und darüber ein spiralig gewundener Eisendraht von 18 mg Gewicht angebracht. Dann wurde der Sauerstoff in der Bombe auf 24 Atmosphären komprimiert und das Ganze in ein 1,800 kg Wasser enthaltendes Kalorimeter gebracht. Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht hergestellt hatte, brachte man den Eisendraht durch einen elektrischen Strom zum Glühen, wodurch der Kohlenwasserstoff entflammt wurde. Dieser verbrennt augenblicklich, ohne daſs sich Ruſs abscheidet, auch bildet sich keine Spur von Kohlenoxyd, wovon man sich jedesmal überzeugte.

Folgendes sind die Resultate:

1. *Naphtalin.* Verbrennungswärme für $C_{20}H_8$(= 128) : +1243,9 cal bei konstantem Volum; +1245,0 cal bei konstantem Drucke. Daraus berechnet sich:

C_{20} (Diamant) + H_8 Gas = $C_{20}H_8$ krystallisiert, absorbiert . . —29,0 cal.

Die Synthese des Naphtalins, welche Berthelot experimentell aus Benzol und Acetylen ausgeführt hat, entspricht der Gleichung:

$C_{12}H_6$ (Gas) + $2C_4H_2$ = $C_{20}H_8$ (fest) + H_2 entwickelt . . . +105,2 cal.

2. *Anthracen.* Verbrennungswärme für $C_{28}H_{10}$(= 178 g): +1706,2 cal bei konstantem Volum; +1707,6 cal bei konstantem Drucke:

C_{28} (Diamant) + H_{10} = $C_{28}H_{10}$ krystallisiert, absorbiert . . . —46,6 cal.

Für die Synthese des Anthracens aus Benzol und Acetylen gilt die Gleichung:

$2C_{12}H_6$ (Gas) + C_4H_2 = $C_{28}H_{10}$ (fest) + $2H_2$ entwickelt . . . +38,5 cal.

3. *Phenanthren.* Verbrennungswärme für $C_{28}H_{10}$ = +1699,0 cal bei konstantem Volum; +1700,4 cal bei konstantem Drucke:

C_{28} (Diamant) + H_{10} = $C_{28}H_{10}$ krystallisiert, absorbiert . . . —39,4 cal.

4. *Reten.* Verbrennungswärme für $C_{36}H_{18}$ = 2323,6 cal bei konstantem Volum: +2326,1 cal bei konstantem Drucke:

C_{36} (Diamant) + H_{18} = $C_{36}H_{18}$ krystallisiert absorbiert . . . —13,1 cal.

5. *Diphenyl.* Verbrennungswärme für $C_{24}H_{10}$ = 1508,7 cal bei konstantem Volum; +1510,1 cal bei konstantem Drucke:

C_{24} (Diamant) + H_{10} = $C_{24}H_{10}$ krystallisiert . . . . . . —37,1 cal.

Die pyrogene Synthese aus Benzol erfolgt nach der Gleichung:

$2C_{12}H_6$ Gas = $C_{24}H_{10}$ krystallisiert + H_2 absorbiert . . . . —13,1 cal.

6. *Acenaphten.* Verbrennungswärme für $C_{24}H_{10}$ = 1519,8 cal bei konstantem Volum; +1521,2 cal bei konstantem Drucke:

C_{24} (Diamant) + H_{10} = $C_{24}H_{10}$ krystallisiert, absorbiert . . . +48,1 cal.

Für die Synthese aus Naphtalin und Acetylen gilt die Gleichung:

$C_{20}H_8$ (fest) + C_4H_2 Gas = $C_{24}H_{10}$ (fest) entwickelt . . . . +22 cal.

7. *Stilben.* Verbrennungswärme für $C_{28}H_{12}$ = +1775,6 cal bei konstantem Volum; +1777,3 cal bei konstantem Drucke.

C_{28} (Diamant) + H_{12} = $C_{28}H_{12}$ krystallisiert, absorbiert . . . —47,3 cal.

8. *Dibenzyl.* Verbrennungswärme für $C_{28}H_{14}$ = 1828,3 cal bei konstantem Volum; +1830,2 cal bei konstantem Drucke:

C_{28} (Diamant) + H_{14} = $C_{28}H_{14}$ krystallisiert, absorbiert . . . —31,2 cal.

9. *Phenol.* Verbrennungswärme für $C_{12}H_6O_2$ = +736,5 cal bei konstantem Volum; +737,1 cal bei konstantem Drucke:

C_{12} (Diamant) + H_6 + O_2 = $C_{12}H_6O_2$ krystallisiert, entwickelt . +33,9 cal.

10. *Camphen,* krystallisiert, inaktiv. Verbrennungswärme für $C_{20}H_{16}$ = 1466,9 cal bei konstantem Volum; 1469,2 cal bei konstantem Drucke:

C_{20} (Diamant) + H_{16} = $C_{20}H_{16}$ krystallisiert, entwickelt . . . +22,8 cal.

Der Vf. vergleicht diese Resultate mit den, welche für die betreffenden Kohlenwasser-

stoffe von RECHENBERG, resp. STOHMANN, FAVRE und SILBERMANN und THOMSEN erhalten wurden, worauf zu verweisen ist. (C. r. **102**. 1211—17. [31.*] Mai.)

Berthelot und **Vieille**, *Verbrennungs- und Bildungswärme der Zuckerarten, Kohlehydrate und mehratomigen Alkohole.* 1. *Mannit*, $C_{12}H_{14}O_{12}$. Verbrennungswärme +728,2 cal bei konstantem Volum; +728,5 cal bei konstantem Drucke (RECHENBERG fand mit Kaliumchlorat +760 cal und STOHMANN +717 cal):

C_{12} (Diamant) + H_{14} + O_{12} krystallisiert, entwickelt . . . . +318,5 cal.

2. *Dulcit*, $C_{12}H_{14}O_{12}$; Verbrennungswärme + 729,1 cal bei konstantem Volum; +729,4 cal bei konstantem Drucke (RECHENBERG fand +753 cal, STOHMANN +711 cal):

C_{12} + H_{14} + O_{12} entwickelt . . . . +317,6 cal.

3. *Lactose*, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Verbrennungswärme +679,9 cal bei konstantem Volum und Druck (RECHENBERG + 710 cal, STOHMANN + 659,3 cal):

C_{12} + H_{12} + O_{12} = $C_{12}H_{12}O_{12}$ Lactose krystallisiert, entwickelt . +298,1 cal.

4. *Saccharose*, getrocknet bei 100°, $C_{24}H_{22}O_{22}$. Verbrennungswärme + 1355,04 bei konstantem Volum und Drucke (RECHENBERG + 1427 cal, STOHMANN + 1322 cal):

C_{24} + H_{22} + O_{22} = $C_{24}H_{22}O_{22}$ Saccharose krystallisiert, entwickelt . +532 cal.

5. *Cellulose*, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Verbrennungswärme +681,8 cal (RECHENBERG + 721 cal, STOHMANN +671,7 cal):

C_{12} + H_{10} + O_{10} = $C_{12}H_{10}O_{10}$ (Cellulose) entwickelt +227,2 cal.

6. *Stärke*, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Verbrennungswärme + 684,9 cal (RECHENBERG + 726 cal, STOHMANN + 667,9 cal):

C_{12} + H_{10} + O_{10} = $C_{12}H_{10}O_{10}$ (Stärke) entwickelt . . . . +224,1 cal.

7. *Inulin*, getrocknet bei 110°, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Verbrennungswärme +678,3 cal (RECHENBERG +712 cal, STOHMANN + 659,3 cal):

C_{12} + H_{10} + O_{10} = Inulin entwickelt . . . . +230,6 cal.

8. *Dextrin*, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Verbrennungswärme +667,2 cal:

C_{12} H_{10} + O_{10} . . . . +241,7 cal.

(C. r. **102**. 1284—86. [7.*] Juni.)

M. Langlois, *Über die theoretische Berechnung der Zusammensetzung der Dämpfe, ihrer Ausdehnungskoeffizienten und ihrer Verdampfungswärmen.* Die Formeln, welche nach der Theorie des Vf's. die spezifischen Wärmen der Gase oder Dämpfe ergeben, sind folgende:

Moleküle mit 1 Atom . . $C = \frac{2}{3}\frac{V\pi Pg}{9}\alpha = \frac{2}{3}A\alpha$

Moleküle mit 2 Atomen . . $C = A\alpha$

Moleküle mit 3 Atomen . . $C = \frac{4}{3}A\alpha$

Moleküle mit 4 Atomen . . $C = \frac{5}{3}A\alpha$,

wo α der Ausdehnungskoeffizient und V das Volum von 1 kg Dampf unter dem Drucke P bedeutet.

Bei den Berechnungen der Molekularzusammensetzung gemischter Dämpfe organischer Flüssigkeiten hat der Vf. die Existenz der beiden Radikale CH und CH_2 angenommen, welche wie Atome funktionieren. Er bezeichnet CH mit A (Base des Acetylens), und CH_2 mit M (Base des Methans). Diese Radikale spielen die Rolle von Atomen und können mit anderen ähnlichen Radikalen oder mit Atomen sekundäre Moleküle in dem Gesamtmolekül geben. Die sekundären Moleküle verhalten sich von mechanischem Gesichtspunkte aus, als ob sie allein das Volum des ganzen Moleküls erfüllten. Was den Mittelpunkt dieser sekundären Moleküle betrifft, so kann er sich wie ein Atom von gleicher Masse verhalten, d. h. mit einer fortschreitenden Bewegung begabt sein. Der Vf. nimmt ferner im Innern des ganzen Moleküls auch sekundäre Moleküle mit einem oder mehreren Atomen an.

Um Figuren zu vermeiden, welche die Gruppierung der Atome nach dieser Theorie darstellen, bezeichnet der Vf. die Atome oder Radikale, welche sich an der Oberfläche

des ganzen Moleküls befinden, in der ersten Zeile der Formel, und die im Innern des Moleküls befindlichen in der zweiten Zeile.

Natur des Dampfes	Atomistische Formel	Molekulare Gruppierung	Spez. Wärme	Ausdehnungskoeffizient
Methan	CH_4	H—M—H	0,592	0,003827
Äthylen	C_2H_4	H—A—H—A	0,404	0,00366
Methylalkohol	$CH_3.OH$	{M.H O.H}	0,458	0,00394
Äthylalkohol	$CH_3.CH_2.OH$	{(M.H)—M OH}	0,453	0,00382
Äthylchlorid	$CH_3.CH_2.Cl$	{(M.H)—M Cl}	0,274	0,00361
Äthyloxyd	$(CH_3.CH_2)_2O$	{(M. H)—M O—[(MH)—M]}	0,479	0,00382
Chloroform	$CHCl_3$	{(A—Cl)—Cl Cl}	0,1567	0,00377
Benzol	C_6H_6 = 3(CH.CH)	(A—A)—(A. A)—(A—A)	0,375	0,00366
Aceton	$CO.CH_3.CH_3$	{(CO)—(M—H) M—H}	0,412	0,00429
Essigäther	$COCH_3.O(C_2H_5)$	(M—H)—(CO) O—[(M—H)—M]}	0,400	0,00379
Schwefelkohlenst.	CS_2	{C—S S}	0,1569	0,00383
Phosphorchlorür	PCl_3	{P—Cl Cl—Cl}	0,134	0,00480
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	[Si—Cl]—Cl—Cl—Cl	0,132	0,00449

Die Ausdehnungskoeffizienten sind die mittleren Koeffizienten nach REGNAULD's Versuchen. Die des Phosphorchlorürs und Siliciumchlorids sind bekannt.

Latente Verdampfungswärmen. Der Vf. bestimmte die, welche bereits experimentell bekannt sind. Er stützt sich dabei auf folgende Prinzipien.

In dem Momente, wo die Zustandsänderung beginnt, verhält sich alles so, als wenn das Zentrum auf die Oberfläche eine Anziehung ausübte, welche bei der Einheit der Entfernung konstant ist, und im umgekehrten Verhältnisse mit der Entfernung variiert. Die Atome oder Radikale, welche an der Oberfläche des Moleküls sind, gehen aus der Geschwindigkeit v in die Geschwindigkeit V über. Ist M die Masse, so ergiebt sich daraus eine Oscillation der lebendigen Kraft:

$$\frac{M}{2} \cdot \frac{\pi^2}{4(V^2-v^2)},$$

über deren Natur der Vf. früher auf dem Kongresse von Blois sich ausgesprochen hat. Diese Oscillation des molekularen Zentrums bewirkt eine Wärmeentwicklung. Eine andere, infolge der Deformation unter konstantem Drucke ist unabhängig von der inneren Anziehung.

Für die verschiedenen Kategorien der Moleküle kommt der Verf. zu folgenden Formeln:

(a) $$Q = \frac{I}{E}\left(\frac{V\pi Pg}{9}\, 0{,}595 + 0{,}405\, L\, \frac{V}{1{,}0607_v}\right)$$

(b) $$Q = \frac{I}{E}\left(\frac{V\pi Pg}{9}\, 0{,}928 + 0{,}405\, L\, \frac{V}{1{,}0607_v}\right)$$

(c) $$Q = \frac{I}{E}\left(\frac{V\pi Pg}{9}\, 1 + 0{,}405\, L\, \frac{V}{1{,}0607_v}\right).$$

Hiermit hat der Vf. folgende Resultate geliefert:

	Dämpfe	Berechnet	Gefunden von REGNAULT
(c)	Chloroform	66,47	67 bei 0°
(a)	Schwefelkohlenstoff	89,35	90
(c)	Äther	93,73	94
(c)	Aceton	137,8	140
(c)	Chlorkohlenstoff	53	52
(b)	Benzol	109	109
(b)	Wasser	604,43	606,5.

Die vollständige Theorie will der Vf. auf dem Kongresse der Association française zu Nancy mitteilen. (C. r. **102**. 1231—33. [31.*] Mai.)

W. Luginin, *Über die Verbrennungswärme der Fettsäuren.* Der Vf. hat neuerlich die Verbrennungswärmen der Capryl-, Önanthyl-, Laurin-, Myristin- und Palminsäure bestimmt. Die Resultate sind mit den früher erhaltenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	A. Formel	B. cal
1. Propionsäure, normal	$C_3H_6O_2$	366 877
2. Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	517 796
3. Valeriansäure (berechnet)	$C_5H_{10}O_2$	674 003
4. Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	830 210
5. Önanthsäure (berechnet)	$C_7H_{13}O_2$	984 450
6. Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1 138 694
7. Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	1 287 352
8. Caprinsäure (berechnet)	$C_{10}H_{20}O_2$	1 444 808
9. Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1 759 720
10. Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	2 061 758
11. Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	2 371 794
12. Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2 681 830

Ferner wurden noch die Verbrennungswärmen der beiden folgenden Triglyceride bestimmt:

Trilaurin: $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)$ . . . . . 570 7669 cal
Trimyristin: $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$ . . . . 6 607 896 cal.

Da die Verbrennungswärme des Glycerins bekannt ist, so läfst sich andererseits folgende Rechnung aufstellen:

Trilaurin, Verbrennungswärme von 3 Mol.	$C_{12}H_{24}O_2$	5 279 260 cal
„ „	$C_3H_8O_3$	392 455 „
	Summa	5 671 615 cal.

Die Summa differiert von der gefundenen Verbrennungswärme des Trilaurins um 36 034 cal.

Trimyristin, Verbrennungswärme von 3 Mol.	$C_{14}H_{28}O_2$	6 185 274 cal
„ „ „	$C_3H_8O_3$	392 455 „
	Summa	6 577 729 cal.

Hier beträgt die Differenz 30 167 cal.

Der Vf. glaubt, aus diesen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs bei der Verbindung der Fettsäuren mit Glycerin (unter Elimination von 3 Mol. H_2O) eine Absorption von ca. 30000 cal stattfindet, mit anderen Worten, dafs diese Ätherifikation von derselben Ordnung von Erscheinungen begleitet ist, als die Bildung der Fettsäureäther mit einatomigen Alkoholen. (C. r. **102**. 1240—43. [31.*] Mai.)

RECEIVED LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA

3. Anorganische Chemie.

J. D. Van der Plaats, *Bemerkungen über Brom und Bromwasserstoffsäure.* Reines Brom schmilzt bei 7,3° und siedet bei 63,05° unter einem Druck von 760 mm, spezifisches Gewicht bei 0°: 3,1875.

Dasselbe wurde so in Bromwasserstoffsäure umgewandelt: roter Phosphor wurde so lange mit Wasser zerrieben und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur von Halogen mehr zeigte. Dann übergoſs man den feinen Brei mittels eines Hahntrichters mit Brom. Da die Reaktion sehr heftig war, wurde durch Schnee abgekühlt. Um die Gegenwart von phosphoriger Säure zu vermeiden, ist es gut, einen kleinen Überschuſs von Brom anzuwenden. Nach vollständiger Abkühlung beseitigt man diesen Überschuſs durch etwas Phosphor. Die Flüssigkeit war durch kleine Körnchen Graphit getrübt. Man lieſs diese absetzen, dekantierte in eine tubulierte Retorte und destillierte aus dem Sandbade;

Der dazu dienende Apparat war frei von allen Kautschuk- und Korkverbindungen. beim Destillieren wurde jede Überhitzung der Säuredämpfe vermieden. Das Destillat war farblos und vollkommen klar. Ein Teil desselben war zwei Monate lang in einer halbgefüllten Flasche nahe bei einem nach Süden gerichteten Fenster aufbewahrt worden, ohne daſs es eine Spur brauner Färbung zeigte.

Letztere tritt nur auf, wenn die Flüssigkeit etwas Jodsäure enthält. (Recueil des Trav. Chim des Pays-Bas. 5. 34—50.)

Henry E. Armstrong, *Einwirkung von Metallen auf Säuren.* Unsere Kenntnis über die Natur der Legierungen ist eine sehr beschränkte: es wird angenommen, daſs einige Metalle fähig sind, sich miteinander chemisch zu verbinden, daſs aber andere wiederum beim Schmelzen nur Gemenge bilden, und daſs die Legierung nichts anderes ist als eine erstarrte Lösung des einen Metalls in dem anderen. Diese Unterscheidung stützt sich auf die physikalischen Eigenschaften der Legierungen in Vergleich mit denen der konstituierenden Metalle. Bei einigen Gemengen hat man sogar die chemische Zusammensetzung durch Formeln ausgedrückt, z. B. $SnCu_4$ und $SnCu_3$, und zwar auf Grund ihrer elektrischen Leitungsfähigkeit; doch sind diese Fälle selten.

Es ist möglich, durch Lösen einer Legierung in einer Flüssigkeit, welche auf beide Metalle einwirkt und durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen der Legierung und einem weniger positiven Metall die Existenz einer beständigen chemischen Verbindung nachzuweisen, für den Fall, daſs sich die Legierung als Ganzes löst. Auf Veranlassung von Armstrong haben Holland Crompton und W. E. Sumpner Bestimmungen dieser Art ausgeführt, doch sind dieselben bis jetzt noch unvollendet.

Es wurden die elektromotorischen Kräfte zwischen diesen Gemengen und Platin in Salpetersäure durch ein Elektrometer bestimmt. Als allgemeines Resultat hat sich ergeben, daſs die Methode nicht anwendbar ist, indem sich die Legierungen in der Regel nicht als Ganzes verhalten. Die in einzelnen Fällen beobachtete elektromotorische Kraft entspricht nahezu derjenigen zwischen dem weniger positiven Metall der Legierung und dem Platin, indem sich das mehr positive Metall unabhängig davon auflöst und zu einem lokalen Strom Anlaſs giebt. Dies ist z. B. der Fall beim Kupferzinkpaar, bei welchem die elektromotorische Kraft fast gleich der des Kupfers ist, solange die Legierung nicht bedeutend weniger als 5 p. c. Kupfer enthält. Die Zinn-Zink- und Zinn-Kupferlegierungen haben ebenfalls eine elektromotorische Kraft gleich der des weniger positiven Metalls, so lange die Legierungen noch eine geringe Menge desselben enthalten.

In den Quecksilberlegierungen bestimmt das mehr positive Metall die elektromotorische Kraft; anscheinend gilt dies auch für die Bleizinnlegierungen.

Gewisse Einzelheiten wurden beobachtet, welche, wenn sie sich durch spätere Experimente bestätigen sollten, Beachtung verdienen; so nimmt die elektromotorische Kraft der Zinn-Zinklegierungen von der des Zinn gradatim zu, wenn der Gehalt der Legierungen an Zinnmetall sich vermindert. Dies wird begreiflich, wenn man annimmt, daſs das Zink als Verdünnungsmittel wirkt und die mehr zusammengesetzten Zinnmoleküle in einfachere Moleküle spaltet. Andererseits ist die elektromotorische Kraft des Kupfers in der Bronze etwas geringer als die des reinen Kupfers, und ebenso ist die des Kupfers in den Kupfer-Zinklegierungen, welche reich an Zink sind, ein wenig geringer als die des reinen Kupfers; dies mag sich durch den bei Bildung der Legierungen stattfindenden Verlust an Energie erklären.

Die elektromotorische Kraft zwischen einem gegebenen Metall und Platin in Salpetersäure variiert mit der Konzentration der letzteren. Folgende Resultate wurden mit Kupfer erhalten.

	Elektromotor. Kraft
Säure vom spezifischen Gewichte 1,5	0,98 Volt
3 Vol. 1,5 + 1 Vol. 1,42	0,84 „
3 Vol. 1,5 + 1 Vol. 1,42	0,63 „
1 Vol. 1,42	0,57 „
1 Vol. 1,42 + 1 Vol. Wasser	0,75 „
1 Vol. 1,42 + 3 Vol. Wasser	0,81 „
1 Vol. 1,42 + 7 Vol. Wasser	0,81 „.

Diese Resultate stehen im Einklang mit der Beobachtung von ACKWORTH und ARMSTRONG (1877), wonach die Reduktion der Salpetersäure um so vollständiger ist, je verdünnter die Säure ist, welche auf das Kupfer einwirkt. Die hohe elektromotorische Kraft, welche für die konzentrierteste Säure gefunden wurde, rührt wahrscheinlich daher, dafs das erste Reduktionsprodukt (salpetrige Säure) in Lösung bleibt. Wenn die Säure weniger konzentriert ist, wird die salpetrige Säure mehr oder weniger zersetzt:

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O.$$

Die beträchtliche Zunahme der elektromotorischen Kraft in den verdünnteren Lösungen rührt wahrscheinlich daher, dafs die komplexeren Moleküle der Salpetersäure teilweise in einfachere Moleküle gelöst werden. Hieraus ergiebt sich auch der Nutzen, den es gewährt, die chemische Untersuchung verwickelter Erscheinungen, wie die Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure durch elektrische Beobachtungen zu vervollständigen.

Während der kurzen Zeit, welche zur Messung der elektromotorischen Kraft nötig ist, erleidet die Lösung keine Veränderung in ihrer Zusammensetzung, während sie während der Dauer eines chemischen Versuchs fortwährend Änderungen unterliegt.

Indem der Vf. weiter über die Einwirkung der Metalle auf Säuren im allgemeinen berichtet, spricht er sich dahin aus, dafs es wahrscheinlich unmöglich sein wird, auf chemischem Wege definitiv zu entscheiden, ob entsprechend der modernen Anschauung das Metall direkt den Wasserstoff der Säure deplaziert, oder der älteren Ansicht gemäfs an die Stelle des Wasserstoffs im Wasser tritt, und das hierbei entstehende Oxyd sich mit der Säure zu einem Salz umsetzt. Die Entscheidung dieser Frage hängt von der Bestimmung des wahren Vorganges während der Elektrolyse der gelösten Säure ab. Ist die Säure allein der Elektrolyt, dann ist unzweifelhaft die neuere Ansicht die richtige.

Werden aber beide, die Säuren und das Wasser elektrolysiert, und zwar in den Verhältnissen, welche von den Versuchsbedingungen abhängen, so ist sowohl die ältere als auch die neuere Ansicht über die Einwirkung eines Metalls auf eine Säure korrekt, und beide Arten der Zersetzung mögen nebeneinander verlaufen. Die neulich von DIVERS ausgesprochene Ansicht, dafs Silber, Kupfer und Quecksilber eine eigentümliche Einwirkung auf die Salpetersäure ausüben, indem sie diese in Hydroxyl und Nitroxyl spalten und sich mit diesen Radikalen zu Hydroxyd und Nitrit verbinden, welche durch sekundäre Reaktionen Wasser, salpetrige Säure und Metallnitrat bilden, scheint mit der Ansicht nicht verträglich, dafs die Einwirkung eines Metalls auf eine Säure wesentlich in einer Art von Elektrolyse besteht, denn es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs die Salpetersäure in Hydroxyl und Nitroxyl elektrolysiert wird, auch wird diese Ansicht durch die oben beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration auf Kupfer nicht unterstützt, woraus sich vielmehr ergiebt, dafs es dabei mehr auf den Zustand der Säure, als den des Metalls ankommt. (Chem. News. **52**. 212. 30. [15.] April. London. Chem. Soc.)

R. Engel, *Über bestimmte Verbindungen des Zinkchlorids mit Chlorwasserstoff.* Um das Chlorhydrat des Zinkchlorids darzustellen, braucht man nur einen Strom trockenes Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von Zinkchlorid zu leiten und von Zeit zu Zeit einige Stücke metallisches Zink hinzuzusetzen. Eine allzu grofse Temperaturerhöhung mufs man verhüten. Wenn die Dichte der Flüssigkeit bei 25° etwa 2 geworden ist, so scheiden sich um die Gaseinleitungsröhre Krystalle aus, welche jene nicht selten verstopfen. Man filtriert durch Glaswolle und erhält beim Abkühlen auf 0° eine reichliche Krystallisation. Die Krystalle sind rhomboedrisch und besitzen nach dem Absaugen durch poröses Porzellan unter einer Glocke bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid die Formel:

$$2ZnCl_2 + 2H_2O + HCl.$$

Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgeschieden haben, absorbiert von neuem

Salzsäuregas, und schliefslich kann man auf diese Weise die Verbindung $ZnCl_2 + 2H_2O + HCl$ erhalten.

Dieses Chlorhydrat verliert selbst in trockener Atmosphäre allmählich Salzsäure und erlangt die Zusammensetzung der ersten Verbindung, welche bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck beständig ist, aber bei 100° Salzsäure abgiebt. (C. r. **102**. 1068—71. [10.*] Mai.)

R. Engel, *Über die Verbindungen des Zinkchlorids mit Wasser.* Nach SCHINDLER existiert ein Monohydrat des Zinkchlorid, allein die Analyse, welche er giebt, spricht mehr für die Formel $(ZnCl_2)_2 + 3H_2O$. Wie der Vf. gefunden, ist dies nicht das einzige Hydrat des Zinkchlorids, es existieren vielmehr drei verschiedene Hydrate, welche man gut krystallisiert erhalten kann:

I.	II.	III.
$ZnCl_2 + 3H_2O$;	$ZnCl_2 + 2H_2O$;	$(ZnCl_2)_2 + 3H_2O$.

Es ist interessant zu bemerken, dafs die beiden Chlorhydrate des Zinkchlorids, welche der Vf. in der vorstehenden Abhandlung beschrieben hat, sich von den Hydraten I und III durch Ersetzung von einem Molekül Wasser durch ein Molekül HCl ableiten, nämlich:

I.		III.
$ZnCl_2 + HCl + 2H_2O$	und	$(ZnCl_2)_2 + HCl + 2H_2O$.

Man kann sie als Säuren betrachten, deren Doppelchloride mit Zink und anderen Metallen die Salze sind. (C. r. **102**. 1111—13. [17.*] Mai.)

Clemens Zimmermann, *Über die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels.* Aus des Vf.'s Nachlafs herausgegeben von GEORG ALIBEGOFF und GERHARD KRÜSS. I. Reindarstellung von Kobaltoxydoxydul. II. Ausführung der Versuche. III. Die wichtigsten Eigenschaften des Kobaltoxyduls. IV. Reindarstellung von Nickelmonoxyd. V. Ausführung der Versuche. VI. Die wichtigsten Eigenschaften des Nickelmonoxyds.

Aus den Versuchen geht hervor, dafs Nickel und Kobalt, wenn auch sehr naheliegende, so doch verschiedene Atomgewichte besitzen; nämlich das Kobalt 58,74, das Nickel 58,56. (Lieb. Ann. **232**. 324—47.)

Clemens Zimmermann, *Untersuchungen über das Uran.* 3. Abhandlung. Aus des Vf.'s Nachlafs herausgegeben von GEORG ALIBEGOFF und GERHARD KRÜSS. I. *Über die intermediären Oxyde des Urans,* U_3O_8 und U_2O_5. 1. Über die Reindarstellung und die Analyse des U_3O_8. Bestimmung des UO_2 im U_3O_8 durch Filtration. 2. Über das Verhalten von U_3O_8 beim Erhitzen im Sauerstoffstrom und in der Luft. 3. Über das Verhalten von U_3O_8 beim Erhitzen in indifferenten Gasen. (Kohlendioxyd, Stickstoff.) II. *Über das Atomgewicht des Urans* (= 239,02). III. *Über Natriumuranylacetat und seine Verwendung zu Atomgewichtsbestimmungen des Urans.* IV. *Über Beständigkeit der Überuransäure,* UO_4, *und ihre Verwertung zu Atomgewichtsbestimmungen des Urans.* Lieb. Ann. **232**. 273—324.)

A. Cavazzi, *Einwirkung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs auf Goldchlorid.* Eine Lösung von Goldchlorid in wasserfreiem Äther absorbiert genau die Menge PH_3, welche nötig ist, um den Körper AuP zu bilden:

$$AuCl_3 + PH_3 = 3HCl + AuP.$$

Das Phosphid, welches sich abscheidet, wird mit Äther gewaschen und im Vakuum über kaustischem Natron getrocknet. Die ätherische Lösung scheint eine Verbindung von Phosphor, Gold und Chlorwasserstoffsäure zu enthalten. Verdampft man den Äther rasch durch Sieden, so bildet sich ein sehr glänzender Goldspiegel, welcher aufserordentlich fest am Glase haftet.

Das Goldphosphid, AuP, sieht wie gemahlener Kaffee aus; es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich. Wird es mit Wasser erhitzt, so scheidet sich Gold in Form glänzender Schüppchen ab; zugleich bildet sich unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure.

Das Goldchlorid entzündet sich in Berührung mit Salpetersäure, ebenso wenn man es an der Luft auf 100—116° erhitzt. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es nach der Gleichung:

$$2AuP + 5H_2SO_4 = 2Au + 2H_3PO_4 + 2H_2O + 5SO_2$$

zersetzt.

Der Phosphorwasserstoff reagiert gleichfalls auf eine alkoholische Lösung von Goldchlorid, nur wird das gebildete Phosphid sogleich wieder zersetzt.

Was die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf eine wässerige Lösung von Goldchlorid betrifft, so nimmt der Vf. an, dafs sie durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden kann.

$$AuCl_3 + PH_3 = 3HCl + AuP,$$
$$AuP + 3H_2O + AuCl_3 = 2Au + 3HCl + H_3PO_3,$$
$$3H_3PO_3 + 3H_2O + 2AuCl_3 = 3H_3PO_4 + 2Au + 6HCl.$$

(Gazz. Chim. Ital. **15**. 40.)

D. Tivoli, *Über die Verbindungen von Platin mit Arsen.* Leitet man in 60 ccm einer wässerigen Lösung, welche 2 g Platin als $PtCl_4$ enthält, Arsenwasserstoffgas, das mit freiem Wasserstoff gemischt ist, so erhält man ein Hydroxyarsenid des Platins, PtAsOH, nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + AsH_3 + H_2O = PtAsOH + 4HCl.$$

Dieses Arsenid bildet schwarze Flocken. Ist die Lösung des Platinchlorids konzentrierter, so scheidet sich die Verbindung in glänzenden Blättchen ab. Dieser Körper kann bei 120—130° getrocknet werden. Er wird durch kalten Alkohol und Wasser zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nach folgender Gleichung:

$$2PtAsOH + 2H_2SO_4 = Pt_2 + As_2O_3 + 3H_2O + 2SO_2.$$

Im Kohlensäurestrom erhitzt, giebt er ein Platinarsenid, Pt_3As_2:

$$6PtAsOH = As_2O_3 + 2Pt_3As_2 + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt er sich bei sehr hoher Temperatur und giebt reines schwammiges Platin. (Gazz. Chim. Ital. **14**. 487.)

F. Raschig, *Zur Kenntnis des Berthollet'schen Knallsilbers.* Diese Verbindung, welche man als ein durch Silber substituiertes Ammoniak ansieht, wurde vom Vf. dargestellt, indem er frisch gefälltes Silberoxyd in möglichst wenig Ammoniakflüssigkeit löste. Um aus dieser Lösung das Knallsilber zu gewinnen, kann man auf dreierlei Weise verfahren. 1. Durch Stehenlassen an der Luft; 2. durch Erwärmen auf dem Wasserbade und 3. durch Fällen mit Alkohol. Nach dem ersten Verfahren erhielt der Vf. reichliche Mengen Knallsilber, welches man folgendermafsen analysierte. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit digeriert, wobei es sich ohne jede Gasentwicklung unter Hinterlassung von mehr oder weniger Silber löste; letzteres wurde abfiltriert und gewogen, aus der schwefelsauren Lösung mit Salzsäure Chlorsilber gefällt, das Filtrat davon mit Platinchlorid soweit als möglich eingedampft und das durch Alkohol und Äther unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure abgeschiedene Ammoniumchlorid in Form von Platin bestimmt. Das ungelöst gebliebene Silber erwies sich als eine Verunreinigung. Die Analysen ergaben ein derartiges Verhältnis von N : Ag, dafs der Vf. sie als entscheidend für die Formel NAg_3 betrachtet. Dasselbe ergab sich auch nach der Analyse des nach dem zweiten Verfahren (Erhitzen auf dem Wasserbade) dargestellten Präparats.

In Säuren löst sich das Knallsilber, ebenso in Ammoniak, aber sehr langsam. In Cyankaliumlösung löst es sich fast augenblicklich ohne Gasentwicklung. Die Reaktion, welche dabei stattfindet, ist ohne Zweifel der bei der Lösung des Jodstickstoffs analog.

$$NAg_3 + 3KCy + 3H_2O = NH_3 + 3KOH + 3AgCy.$$

Das Cyansilber löst sich in dem Überschufs von Cyankalium auf. (Lieb. Ann. **233**. 93—101. April. Berlin.)

Joannis, *Über zwei verschiedene Zustände des Kupferoxydes.* Das schwarze Kupferoxyd besitzt, je nach der Temperatur, bei der es bereitet ist, verschiedene Eigenschaften. Dies ist übrigens eine allgemeine Eigenschaft der Oxyde. Man weifs seit langer Zeit, dafs das Eisenoxyd und das Aluminiumoxyd nach dem Glühen sich nur noch mit aufserordentlicher Langsamkeit, selbst in konzentrierten heifsen Säuren lösen. Mit dem Kupferoxyd verhält es sich ebenso. Wird es bei niedriger Temperatur bereitet, so löst es sich sehr leicht in verdünnten Säuren; nach starkem Glühen aber äufserst langsam in konzentrierten siedenden Säuren. Es ist schwer, anzunehmen, dafs diese Unterschiede einzig und allein durch den physikalischen Zustand, also etwa durch eine mehr oder weniger grofse Porosität der Substanz bedingt werden, viel wahrscheinlicher ist es, dafs die leicht angreifbaren Oxyde sich von den schwer löslichen durch die diesen beiden Zuständen zugehörige Bildungswärme unterscheiden. Die Bestimmung dieses Unterschiedes ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Untersuchungen dieser Art sind bis jetzt mit geglühten Oxyden nicht ausgeführt worden, weil man kein Reagens besafs, durch welches dieselben bei gewöhnlicher Temperatur und in wenig Minuten aufgelöst werden können,

eine notwendige Bedingung für die Ausführung derartiger thermochemischer Versuche. Der Vf. hat nun gefunden, daſs sich auch das stark geglühte Kupferoxyd in einem Gemenge von Jodammonium und Chlorwasserstoffsäure auflöst. Bei dieser Reaktion ist es die Jodwasserstoffsäure, welche die Auflösung bewirkt. Das Gemenge ist aber bedeutend wirksamer, als freie Jodwasserstoffsäure, und zwar wegen der sekundären Verbindungen, welche bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodammonium auf die Jodide des Kupfers entstehen. Bringt man 1 g Kupferoxyd in 10 ccm einer Lösung, welche aus 100 ccm Chlorwasserstoffsäure zu 2,5 Äq. im Liter und 100 g Jodammonium bereitet wurde, so ist die Lösung nach ungefähr zehn Minuten vollendet. Reine Chlorwasserstoffsäure wirkt nach der Gleichung:

$$2CuO + 2HJ = Cu_2J + 2HO + J$$

auf das Kupferoxyd ein. Mit der obigen Lösung dagegen ist die Reaktion verwickelter. Sucht man indes nur die Differenz der Bildungswärme der beiden Oxyde des Kupfers, so genügt es, gleiche Gewichtsteile beider unter genau denselben Bedingungen der Reaktion zu unterwerfen, um schlieſslich identische Endzustände zu erhalten.

Demnach entspricht die Differenz der Wärmemengen, welche bei beiden Reaktionen entwickelt werden, der Differenz der beiden Anfangszustände des Kupferoxydes.

Das Kupferoxyd, wenn es durch Kochen seines Hydrats mit Wasser bereitet war, hält hartnäckig Wasser zurück; nach 33tägigem Verweilen im trockenen Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur enthält es noch 6,91 p. c. Wasser; nach abermaligem 33tägigem Trocknen bei 110° ergab die Analyse immer noch 3,94 p. c. Das stark geglühte Oxyd dagegen giebt nach dem Befeuchten mit Wasser und Trocknen bei 110° in einigen Stunden alles Wasser ab. Bei 440° läſst sich das bei niedriger Temperatur bereitete Oxyd im Vakuum ziemlich rasch trocknen. So reichen z. B. acht Stunden aus, um bei dieser Temperatur 5 g Oxyd vollständig vom Wasser zu befreien. Dieses bei 440° getrocknete Oxyd diente zur Ausführung folgender Versuche: Das bei hoher Temperatur geglühte Oxyd wurde erhalten durch Zersetzung von Sulfat oder Nitrat. Man wendete stets 1 g Oxyd auf 10 ccm des obigen Gemisches an.

Folgendes sind die Resultate:

	Erhöhung der Temperatur	Kalorien, entsprech. 1 Äq.
1. Mit Kupferoxyd aus Nitrat	+0,389°	8,09 cal
2. „ „ „ Sulfat	+0,386°	8,03 „
3. „ „ bei niedriger Temperatur bereitet	+0,438°	9,11 „

Diese Zahlen zeigen, daſs man durch Kalzination von Nitrat oder Sulfat genau dieselben Oxyde erhält. Das bei niedriger Temperatur bereitete zeigt eine Differenz von ungefähr 1 cal.

Diese Differenz ist ziemlich bedeutend und kommt derjenigen nahe, welche dem Übergang der Holzkohle in Diamant (1,5 cal), des glasigen Selens in metallisches (0,9 cal) und den Änderungen entspricht, welche die verschiedenen Niederschläge nach ihrer Bildung erleiden, z. B. Silbercarbonat (1,5 cal) und Silberjodür (3,4 cal, Berthelot).

Die folgenden Versuche zeigen, daſs das Wasser, welches das bei niedriger Temperatur bereitete Kupferoxyd enthält, darin im gebundenen Zustande existiert. Es wurden in derselben Flüssigkeit wie vorher verschiedene Gewichtsmengen Kupferoxyd gelöst, doch so, daſs jede Probe genau 1 g wasserfreies Oxyd enthält. Folgende Temperaturerhöhungen wurden beobachtet:

	Wasser p. c.	Grad
1. Im Vakuum 33 Tage getrocknet . . .	6,91	+0,409°
2. Andere Probe	6,72	+0,406°
3. Bei 110° 33 Tage getrocknet . . .	3,94	+0,422°
4. Bei 440° in Vakuum getrocknet, wasserfrei.	0	+0,438°

Hieraus ergiebt sich, daſs das Wasser chemisch gebunden sein muſs, weil die Lösungswärmen beträchtliche Verschiedenheiten zeigen. Der Vf. hat sich überzeugt, daſs durch einen Zusatz so kleiner Mengen von Wasser zu der sauren Lösung keinerlei Wärmeentwickelung hervorgebracht wird. Eine Formel für dieses Hydrat, dessen Zusammensetzung zwischen CuO, $^1/_2$HO und CuO, $^1/_8$HO schwankt, festzustellen, ist zur Zeit unmöglich. (C. r. **102.** 1161—64. [24.*] Mai.)

Walcott Gibbs, *Untersuchungen über zusammengesetzte anorganische Säuren.* Fortsetzung (vgl. **86.** 291 u. 356). Die *Antimonigphosphowolframate* werden unter denselben Bedingungen hergestellt, wie die entsprechenden Arsenigphosphowolframate. Das *22:6:5:12*

Kaliumantimonosophosphowolframat, $22WO_3.5Sb_2O_3.6P_2O_5.12K_2O + 48H_2O$, ist eine schwach gelbe krystallinische und in Wasser fast unlösliche Verbindung. Die *Antimonsäurewolframate* werden durch direkte Oxydation der Antimonigsäurewolframate gebildet, oder durch Kochen von überschüssiger Antimonsäure mit Wolframsäure. Dargestellt wurde das *6 : 2 antimonsäurewolframsaure Kalium* durch Kochen von saurem Kaliumantimoniat mit einer Lösung von 12 : 5 Kaliumwolframat. Die Formel dieses Salzes ist: $12WO_3.4Sb_2O_3.6K_2O + 25H_2O$. Die *Antimonsäuremolybdate* entstehen durch Kochen von frisch bereiteter Antimonsäure mit Molybdänsäurelösung oder aus Antimonpentachlorid in salzsaurer Lösung und Alkalimolybdat und endlich aus Molybdänoxyd und Alkaliantimoniat. Das *7 : 4 : 5 Ammoniumantimoniomolybdat*, $7MoO_3.4Sb_2O_5.5(NH_4)_2O + 12H_2O$ stellt farblose schöne Krystalle vor. Die *Pyrophosphowolframate* bilden sich aus Wolframsäure oder Wolframoxyd und Alkalipyrophosphat. Beschrieben wird das *Ammoniumnatriumpyrophosphowolframat*, $22WO_3.3(P_2O_7Na_4).6[P_2O_7(NH_4)_4].2(NH_4)_2O + 31H_2O$. Fügt man Kaliumbromid und Essigsäure zur gesättigten Lösung von Wolframoxyd in Natriumpyrophosphat, so erhält man feinkörnige Krystalle von der Zusammensetzung $22WO_3.9P_2O_7K_4 + 49H_2O$. Das *22 : 9 : 13 Kaliumpyrophosphowolframat* entsteht durch Kochen von Wolframoxyd mit Kaliumpyrophosphat ($22WO_3.6P_2O_7K_4.3P_2O_7H_4K_2O + 42H_2O$). *Monometaphosphowolframate* bilden sich durch direkte Einwirkung der käuflichen glasigen Phosphorsäure (welche aus gleichen Teilen Natriummetaphosphat und Metaphosphorsäure besteht) auf saure Wolframate. Vf. weist darauf hin, daſs die Lösung der glasigen Phosphorsäure sich neutral gegen Tropäolin verhält. Die gleiche Lösung erfordert für gleiche Volume mit Purpurin als Indikator 23 ccm Normalnatronlösung, mit Hämatoxylin 14 ccm und mit Alizarin 12,5 ccm. Nicht scharfe Endreaktionen wurden mit Phenolphtaleïn, Methylorange in Rosolsäure beobachtet. Dargestellt wurden: *24 : 2 : 3 Kaliummonometaphosphowolframat*, $24WO_3.2(PO_3K)_2K_2O + 20H_2O$, und das *18 : 1 : 2 Ammoniumsalz*, $18WO_3.2(PO_3NH_4)(NH_4)_2O + 11H_2O$. Von *Orthometaphosphowolframaten* wurden erhalten: *22 : 6 : 11 : 7 Kaliumnatriumorthometaphosphowolframat*, $22WO_3.6P_2O_5.11K_2O.7Na_2O + 42H_2O$ (aus 24 : 1 Natriumphosphowolframat, Natriummetaphosphat und Bromkalium) und $22WO_3.(3P_2O_5.3K_2O).6PO_3Na.2K_2O.4Na_2O + 42H_2O$. Das *10 : 2 : 5 Ammoniummetaphosphomolybdat*, $10MoO_3.2PO_3.5(NH_4)_2O + 9H_2O$, erhält man aus Ammoniummetaphosphat und -molybdat, welches zuerst als gummiartige Masse fällt und bald krystallinisch wird. Aus der Reihe der Hexametaphosphomolybdate wird das *14 : 3 : 4 Bariumhexametaphosphomolybdat*, $14MoO_3.3P_2O_5.4BaO + 55H_2O$ (eine Formel, welche Vf. mit Reserve aufstellt) oder $14MoN_3[Ba_3.6P_2O_3]BaO + 55$ aq. erwähnt. Die *Stannophosphowolframate* sind nach der allgemeinen Formel $mRO_3nR'O_2pR''O_5rR_2'''O$ zusammengesetzt und bilden sich aus Stannochloridammonium- oder Alkaliverbindungen mit Alkaliphosphowolframaten: *22 : 2 : 1 : 2 Ammoniumstannophosphowolframat*, $22WO_3.2SnO_2P_2O_5.2(NH_4)_2O + 15H_2O$, entsteht aus Ammoniumstannochlorid und 24 : 1 Natriumphosphowolframat in kalter Lösung. *Stannophosphomolybdate* bilden sich unter den nämlichen Bedingungen wie die entsprechenden Wolframate. Das *16 : 4 : 3 : 3 Ammoniumstannophosphomolybdat* entsteht aus der heiſsen Lösung des phosphomolybdänsauren Ammons, $10MoO_3.2P_2O_5.5(NH_4)_2O + 7$aq und Ammoniumzinnchlorid und besitzt die Zusammensetzung $16MoO_3.4SnO_2.3P_2O_5.3(NH_4)_2O + 28H_2O$.

Heinrich Struve beschrieb im Jahre 1854 eine Reihe von Salzen, welche als Doppelsalze der Molybdänsäure mit den Oxyden des Aluminiums, Eisens, Mangans, Chroms und Ammoniak oder Kalium oder Natrium aufgefaſst werden können. Für diese Salze läſst sich nach Vf. die allgemeine Formel $R_2^{VI}O_3.12MoO_3.6R_2^{I}O$ aufstellen. Das Mangandoppelsalz besitzt die Formel $Mn_2O_3.16MoP_3.5K_2OH_2O + 11H_2O$. Hierzu gehören auch die Salze vom Typus $10MoO_3.2R_2'O + x$Aq, welche Parmentier (**82.** 774) und die Borowolframate, welche Klein (**80.** 449 u. 666) beschrieben hat.

Zum Schluſs liefert Vf. eine systematische Zusammenstellung der verschiedenen Typen der Arsen-, Phosphor-, Vanadin-, Wolfram-, Molybdän-, Zinn- etc. Doppelsalze. (Fortsetzung folgt.) (Amer. Chem. Journ. **7.** 392—417.)

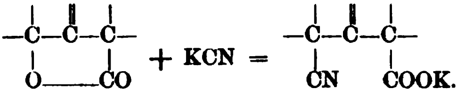
J. F. Brierley, *Über einige neue Vanadinverbindungen.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 30—37; C.-Bl. 1886. 70.)

Bourbouze, *Neue Aluminiumlegierung.* Eine Legierung von 10 Tln. Zinn und 100 Tln. Aluminium ist weiſs wie Aluminium und hat das spez. Gewicht 2,85, ist also nur wenig schwerer als das reine Metall; sie kann wie letzteres zu den Instrumenten benutzt werden, welche sich durch ihre Leichtigkeit auszeichnen, z. B. zu optischen Instrumenten. Sie ist gegen die meisten Einflüsse widerstandsfähiger als Aluminium und läſst sich gut verarbeiten, so namentlich auch löten, ohne eine besondere Vorbereitung zu verlangen. (C. r. **102.** 1317. [7*] Juni.)

4. Organische Chemie.

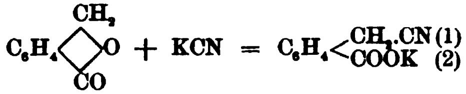
Ed. Divers und **Teikichi Nakamura,** *Über einen anscheinend neuen Kohlenwasserstoff aus destilliertem, japanischem Petroleum.* In den letzten Anteilen der Destillation findet sich ein festes braunes Fett mit grüner Fluoreszenz. Wird dasselbe mit leichtem Petroleumöl behandelt, so bleibt eine gelbe, zerreibliche Masse zurück, welche beim Reiben ein hellgelbes Pulver giebt. Dasselbe läfst sich in eine weifse und eine geringe Menge gelbe Substanz trennen, welche letztere bis jetzt noch nicht untersucht worden ist. Jene ist ein Kohlenwasserstoff, welcher bis jetzt, wie es scheint, noch nicht bekannt ist. Im reinen Zustand ist er amorph, scheidet sich aber aus einer Benzollösung, noch besser aus Essigsäure, in Krystallen ab, welche nach dem Trocknen weifs und seideglänzend sind. Die Vff. beschreiben sein Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien. Die Analyse führte zu der Formel: nC_4H_8. Das von HEMELIUS im Jahre 1877 beschriebene *Petrocen* verhält sich sehr ähnlich. (Journ. Chem. Soc. **47.** 924—26.)

Wilhelm Wislicenus, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Lactone.* Das feste Cyankalium ist befähigt, sich bei höherer Temperatur an einige γ-Lactone anzulagern, indem unter Lösung der Lactonbindung das Kaliumsalz einer cyanierten Carbonsäure entsteht, welche sich durch Verseifen leicht in die entsprechende Dicarbonsäure überführen läfst. Die Reaktion entspricht der Addition von Alkalihydraten, Wasser (FITTIG und RÜHLMANN, LIEB. Ann. **226.** 353) und Halogenwasserstoffsäuren (FITTIG, Ber. Chem. Ges. **17.** 201) zu den Lactonen. Der Vorgang läfst sich in folgender allgemeinen Gleichung darstellen:



Im Nachstehenden soll über die Versuche mit Phtalid und mit Valerolacton berichtet werden; über das erstere ist schon früher (Ber. Chem. Ges. **18.** 172) kurze Mitteilung erfolgt.

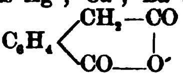
1. Phtalid und Cyankalium. Phtalid (nach WISLICENUS durch Reduktion von Phtalsäureanhydrid dargestellt) wurde mit der gleichen Menge trockenem Cyankalium fein gemischt und im Ölbade auf 180—185° erhitzt. Die geschmolzene erkaltete Masse, in wenig Wasser gelöst, wurde mit verdünnter Säure bis zur bleibenden Trübung versetzt, filtriert und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt; nach abermaligem Filtrieren erhält man durch Ansäuren einen körnigen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder schwach erwärmtem Eisessig die Eigenschaften einer cyanierten Säure von der erwarteten Zusammensetzung $C_9H_7NO_2$ hat. Diese ist nach ihrer Bildungsweise *Benzylcyanidorthocarbonsäure* und entsteht nach der Gleichung:



Mit gröfster Leichtigkeit erhält man daraus die zweibasische *Phenylessigorthocarbonsäure*, $C_6H_4<^{CH_2.COOH\ (1)}_{COOH\ \ (2)}$, indem man jene mit überschüssiger Natronlauge kocht, wobei sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CH_2.CN}_{COOH} + 2H_2O = C_6H_4<^{CH_2.COOH}_{COOH} + NH_3$$

unter Ammoniakentwickelung eine Lösung bildet, aus welcher man nach dem Erkalten die letztere fällt.

Die Phenylessigorthocarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Chloroform. Von ihr wurden dargestellt und analysiert das Ag-, Ca-, Ba-Salz und das Anhydrid (nach ANSCHÜTZ's Methode mit Acetylchlorid) .

Durch Destillation des Calciumsalzes mit trockenem Kalk entstand Toluol und auch o-Anthracen.

Die hier beschriebene Phenylessigorthocarbolsäure ist, wie sich herausgestellt hat, identisch mit der im Jahre 1866 von BARTH und HLASIWETZ aus dem Gummigutt gewonnenen *Isuvitinsäure* (vgl. SCHREDER, **85.** 345: Homoorthophtalsäure).

Erhitzt man bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Phtalid über 190°, so erhält man eine Masse, welche nach dem Versetzen mit Wasser einen voluminösen Rückstand von gelber Farbe hinterläfst. Die Untersuchung desselben ist bis jetzt noch nicht vollendet.

2. Valerolacton und Cyankalium. Beide wirken erst bei sehr hoher Temperatur, bei 280—290°, aufeinander ein. Es entsteht *γ-Cyanvaleriansäure* nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \\ \quad\;\; O \text{———} CO \end{array} + KCN = \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \qquad\; CN \quad\; COOK \end{array}$$

Sie liefert, wie vorauszusehen, beim Verseifen *α-Methylglutarsäure* nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2.COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CN \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2.COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; COOH \end{array} + NH_3.$$

Die hohe Temperatur, bei welcher die Anlagerung des Cyankaliums erfolgt, läfst voraussehen, dafs nur die beständigsten der lactonartigen Verbindungen dieser Reaktion unterworfen werden können. Der Vf. versuchte, Cyankalium auf Saccharin (SCHEIBLER) einwirken zu lassen, hat die Uersuche aber aufgegeben, weil die Reaktionsprodukte wenig einladende Eigenschaften besitzen. (LIEB. Ann. **233.** 101—116. April [22. März] Würzburg.)

Ed. Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen,** *Über das Vorkommen von Cholesterin in einigen neuen Fettkörpern vegetabilischen Ursprungs.* Die Vff. haben in den Ölen der Samen von Gynocardia odorata ROXB., Giulandina Bonducella FLEM., Caesalpinia Bonducella ROXB. und Abrus precatorius LAM., sowie in dem Gemenge von Fett und Wachs aus den Blättern von Erythroxylum hypericifolium LAM. Cholesterin nachgewiesen. (C. r. **102.** 1317—19. [7.*] Juni.)

A. Arnaud, *Über das Vorkommen von Cholesterin in der Mohrrübe.* (C. r. **102.** 1319—22 [7.*] Juni.)

F. W. Dafert, *Beiträge zur Kenntnis der Stärkegruppe.* Die Klebreisstärke (*Erythroamylum*) unterscheidet sich von der gewöhnlichen Reisstärke dadurch, dafs die Granulose durch Erythrogranulose ersetzt ist, während anscheinend die sogenannte Stärkecellulose in beiden Fällen dieselbe ist. Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials hat Vf. die letztere nicht näher untersuchen können, wohl aber beschäftigte er sich eingehender mit ersterer. Die angeführten Bestimmungen des Drehungsvermögens, sowie das ganze Verhalten der Erythrogranulose lassen es als nachgewiesen erscheinen, dafs sie nichts anderes als das streitige *Erythrodextrin* ist. Je nachdem weitere Untersuchungen über die Natur des letztgenannten Körpers entscheiden, wird man sie als selbständiges Glied zwischen Granulose und Achroodextrin oder als Gemenge beider zu betrachten haben. Die Anwesenheit von Granulose, welche sich mit Jod bläut, ein höheres Rotationsvermögen hat als Erythrogranulose u. s. w., neben dieser im Erythroamylum ist übrigens an und für sich wahrscheinlich, wenngleich sie nicht bestimmt erwiesen ist. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht beispielsweise das Verhalten des klarfiltrierten Kleisters beim ersten Zusatz von Jod. Wie dem aber auch sei: jedenfalls ist unzweifelhaft festgestellt, dafs die gewöhnliche Granulose und die Erythrogranulose als chemisch verschiedene Körper (oder Körpergemische) und nicht als physikalische Modifikation angesprochen werden müssen. Alle ermittelten Eigenschaften sind verschieden: Das Drehungsvermögen, das Reduktionsvermögen, die Löslichkeit und das Verhalten gegen Diastase und gegen Reagenzien.

Die ganze Erscheinungsform des Erythroamylums in den vom Vf. untersuchten Pflanzen legt den Gedanken nahe, dafs es nicht unmittelbar gebildet, sondern durch Einwirkung von Fermenten aus Amylum beziehungsweise die Erythrogranulose aus Granulose gebildet wird. Bezüglich der botanischen Seite der Frage ist zu bedenken: Sollte das Erythroamylum aus gewöhnlichen Stärkekörnern durch fermentative Prozesse entstehen, so müssen andere Fermente als die Diastase — und es giebt ja deren in den Pflanzen sehr viele – in Thätigkeit treten, da diese die „Celluloseschicht" der Reisstärkekörner nicht oder kaum zu durchdringen vermag (vgl. auch BARANETZKY, Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipzig 1878. 51). Oder es müssen im Stärkekorn selbst zu gelegener Zeit Fermente diastatischer Natur wirksam werden. Eine dritte

Möglichkeit ist, dafs schon während der Zeit der Bildung des Erythroamylums ähnliche Fermente vorhanden sind. Das Studium der Entwickelungsgeschichte des Erythroamylums, über das Vf. später berichten zu können hofft, wird Klarheit in diese Frage bringen.

Wenn in einem Falle und in einer Stärkesorte die Bedingungen zur Entstehung von Erythrogranulose an Stelle (und neben) Granulose gegeben sind, so hat die Annahme, dafs dies auch in anderen Fällen und in anderen Stärkearten geschieht, schon von vornherein nichts Unwahrscheinliches an sich. Das vom Vf. festgestellte Auftreten einer Erythroamylumart in der Klebhirse (Landw. Jahrb. 1885. 837), sowie die Versuche, welche in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt sind, verleihen dieser Vermutung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Es eröffnet sich aber damit eine, wie es scheint, nicht uninteressante Perspektive für die Beurteilung der Zusammensetzung der Stärkekörner überhaupt, namentlich, wenn man berücksichtigt, dafs nach allem, was wir bisher wissen, dieselben Agenzien, welche Granulose in Erythrodextrin überführen, das letztere in Achroodextrin und dieses wieder in Zucker verwandeln können. (Den einfachsten Fall angenommen. In Wirklichkeit entstehen möglicherweise noch mehr Zwischenkörper, ehe Granulose in Zucker übergeführt wird.) Die Stärkekörner enthalten höchstwahrscheinlich in unbestimmten und wechselnden Verhältnissen eine ganze Reihe von Substanzen, die je nach der Menge, in der sie auftreten, die Eigenschaften der „Stärke“ (beispielsweise das Verhalten gegen Jod) beeinflussen: Granulose, Dextrin, resp. Dextrine, Zucker etc. Einen ähnlichen Gedanken hat schon der jüngere Nägeli geäufsert (Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppe. Leipzig 1874. 104). Dafs unter solchen Umständen der Begriff des „Erythroamylum“ kein scharf begrenzter sein wird, ist klar.

Die mehr praktischen Versuche, welche Vf. ausgeführt hat, geben die Grundlagen zu einer neuen wissenschaftlichen Anschauung über die sogenannte *Backfähigkeit*. Das, was ab und zu einmal vermutungsweise geäufsert oder auf Grund rein praktischer Erfahrungen angenommen wurde (vgl. Halenke und Möslinger, C.-Bl. 1884. 905), gewinnt jetzt eine feste Gestalt: Auch der Beschaffenheit der Stärke in den Mehlen mufs ein Platz als Hauptfaktor bei der Beurteilung der Backfähigkeit eingeräumt werden. Noch kann Vf. nicht bestimmte Angaben über einzelne Punkte machen, aber soviel steht fest, dafs in erster Linie das Verhältnis zwischen Granulose und Dextrin im Stärkekorn ins Auge zu fassen ist. Er hat den Weg angedeutet, den er zur Lösung dieser Frage von jetzt ab einschlagen wird, sowie eine Methode zur eventuellen Messung von Verschiedenheiten dieser Art entworfen.

Schliefslich leiten sich aus dem Mitgeteilten, im Verein mit bereits Bekanntem, eine Reihe von Erwägungen mehr theoretischer Art ab. Die Betrachtung der chemischen Arbeiten über Stärke, sowohl jüngeren als älteren Datums, lehrt unzweideutig, dafs man in unserer Wissenschaft bis zum heutigen Tage den rein botanischen Begriff „Stärke“ als einen chemischen nimmt[1], trotzdem die Botaniker selbst der Mehrzahl nach einen anderen Standpunkt vertreten[2]. Hat diese Auffassung nun Berechtigung? Kann man die Stärke als chemisches Individuum gelten lassen? Vf. glaubt, die einzig richtige Antwort auf diese Fragen ist die unbedingte Verneinung derselben. Die bereits 1716 von Leuwenhoek festgestellte Thatsache (Nägeli jr. a. a. O. 106), dafs die Stärkekörner organisiert sind, dafs sie Struktur besitzen, schliefst die Nötigung in sich, alles, was in ihnen enthalten ist, auch als berechtigte Bestandteile und nicht als Beimengungen anzusprechen. Die sogenannte äufserste Celluloseschicht des Stärkekorns bildet den Abschlufs des letzteren nach aufsen hin. Ihre Unverletztheit und äufserliche Reinheit ist für uns der Mafsstab der Unverletztheit und Reinheit der Stärke selbst. Daraus ergiebt sich, dafs die nach sorgfältiger Behandlung der Stärkekörner (bei welcher alle äufserlich anhaftenden Stoffe: Fett, Eiweifs etc. gelöst wurden) zurückbleibenden Substanzen als Gemengteile derselben betrachtet werden müssen. So wenig man die Mineralstoffe und das Fett in den Muskeln des Menschen als Verunreinigungen bezeichnen darf, so wenig darf man dies von der

[1] Beispielsweise deutlich ausgeprägt in dem Bemühen Fittig's, die Eigenschaften der Stärke durch ihre Konstitution zu erklären. (Über die Konstitution der sogen. „Kohlenhydrate“, Tübingen 1871) und in den Arbeiten Salomon's u. a. (Journ. f. prakt. Chem. [2.] **25**. 348; **26**. 324; **28**. 82), welche die „Formel“ der Stärke festsetzen sollen.

[2] Man vergl. die lange Reihe wertvoller und grundlegender Arbeiten, welche der ältere Nägeli geliefert hat. Anschauungen dieser oder ähnlicher Art hat Vf. bis jetzt blofs von einem einzigen Chemiker angenommen gefunden, und zwar von Stohmann in Muspratt's Encyklopädischem Handbuche der technischen Chemie. Braunschweig **6**. 1879. 177, freilich nicht ohne die zum teil irrtümlichen Vorstellungen des Münchener Forschers über die chemische Natur des Stärkekörpers.

Asche, von den sticksoffhaltigen Substanzen etc. im Stärkekorn thun. Wir haben aber auch kein Recht, die Hauptmasse der Stärke, die Stärkekörper, als eine einzige chemische Verbindung zu betrachten. H. T. BROWN und J. HERON's Untersuchungen, sowie die vorstehende Arbeit sprechen unwiderleglich und klar für chemische Verschiedenheiten in der Stärkesubstanz, und zwar nicht allein innerhalb des löslichen, sondern des in Wasser unlöslichen Anteils. Die Stärke wird danach etwa zusammengesetzt sein aus:

1. Stärkekörpern, und zwar a. *Stärkecellulose* (?). Nicht genauer untersuchtes Gemenge mindestens zweier chemischer Verbindungen. Sie färbt sich mit Jod braun, ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, geht aber durch letzteres zum Teil in Granulose über. Diastase ist unwirksam. b. *Granulose*. Unter verschiedenen Namen (Amidulin, lösliche Stärke, Amylodextrin etc.) rein oder unrein beschrieben, färbt sich mit Jod blau, ist im kalten Wasser fast unlöslich, im kochenden dagegen leicht löslich. Durch Diastase entsteht Dextrin und Zucker. $\alpha_D = + 198°$. Reduktion 0 oder fast 0. c. *Dextrin*. Beispiel davon die Erythrogranulose. Hier ist der einfachste Fall angenommen, daſs dieselbe, bezw. daſs das Erythrodextrin nichts anderes als ein Gemenge von Granulose und Dextrin ist. Durch Jod nicht gefärbt. In kaltem und heiſsem Wasser leicht löslich. Geht durch Diastase in Zucker über. $\alpha_D = + 180°$. Scheint schwaches Reduktionsvermögen zu besitzen. — 2. Zucker (?), 3. Proteïnkörper, Amide u. dgl., 4. Fett, 5. Asche.

Mit anderen Worten: Die *Stärke* ist ein organisiertes, mehr weniger wechselndes Gemenge einer groſsen Zahl chemischer Verbindungen. Der Hauptmenge nach besteht sie aus Stärkekörpern, die unter einander wenigstens zum Teil[1] chemisch verschieden sind[2].

Von diesem Gesichtspunkte aus, der nicht beansprucht, ins Einzelne gehende Aufklärung zu geben, sondern nur aus der allgemeinen Betrachtung der sämtlichen vorliegenden Arbeiten entsprungen ist, erscheint zunächst der alte Streit um die Formel der Stärke als ein müſsiger. Die Stärke hat gar keine Formel.

Auch eine andere Frage gestattet derselbe, insbesondere mit Hinblick auf die hier mitgeteilte Untersuchung präzise zu beantworten. Die Stärkesorten sowohl einer als auch verschiedener Herkunft haben nicht immer die gleiche Zusammensetzung. Es kann nicht nur die Asche etc. schwanken, sondern auch die Stärkekörper können in ihrem Verhältnis wechseln.

An Stelle dessen wäre zu untersuchen, welche Formel z. B. der Granulose zukommt, ob dieselbe in den verschiedenen Stärkesorten in derselben Menge auftritt, ob sie gar je nach ihrem Ursprung verschieden ist u. s. f. Das heiſst nichts anderes, als an die Stelle der Chemie der Stärke müssen wir die der Stärkekörper setzen.

Die soeben als irrtümlich bezeichnete Auffassung kann praktische Konsequenzen nach sich ziehen. Wenn man beispielsweise die „Trockensubstanz" der Stärke bestimmen will, so muſs dieselbe 12 Stunden lang auf 120° C. erhitzt werden, ehe eine annähernde Gewichtskonstanz eintritt, da die organisierte Form der Stärke ein rasches, gleichmäſsiges Austrocknen verhindert. Die erhaltenen Zahlen sind sicher falsch, denn ein einfacher Versuch mit reiner Granulose zeigt, daſs sie sich bei dieser Behandlung zersetzt. Äuſserlich bleibt sie schneeweiſs. Aber mit Wasser befeuchtet, tritt die Bräunung deutlich hervor. Die Elementaranalyse der Stärke wird um 0,3 p. c. und mehr höheren Kohlenstoffgehalt ergeben, wenn letztere, wie bei SCHULZE (Journ. f. prakt. Chemie, **28**. 311), 1,1 p. c. „unlöslichen Rückstand" enthält und dieser, wie SALOMON (ebenda **28**. 91) angiebt,

---

[1] Es ist keineswegs ausgeschlossen, daſs auch „physikalische Modifikationen" einzelner Stärkekörper auftreten. Doch scheint die Auffassung des jüngeren NÄGELI in diesem Punkte viel zu weit zu gehen, wenn er sagt: „Die Stärke besteht aus verschiedenen Modifikationen, welche einerseits durch den verschiedenen Grad der Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel, andererseits durch ihr Verhalten gegen Jod charakterisiert sind. Die Umwandlungen in der Stärkegruppe, welche durch irgend welche Mittel bewirkt werden, erfolgen immer in der Weise, daſs von den Modifikationen gelbe, rote, blaue Stärke, violettes, rotes Amylodextrin, Dextrin, Zucker je die vorhergehende in die nächstfolgende übergeht. Die Verschiedenheit der Substanzen der Stärkegruppe kann eine chemische sein, wahrscheinlicher ist es aber, daſs der Unterschied nur in den physikalischen Verhältnissen, und zwar in der gröſseren und geringeren Verteilung beruht" (a. a. O. S. 103 ff.). Den Zucker kann man doch nicht gut als physikalische Modifikation der Granulose, und das verschieden starke Drehungsvermögen in demselben Sinne als Funktion der wechselnden Verteilung erklären!

[2] Die Annahme, daſs sie isomer sind, hat nichts Unwahrscheinliches an sich, ist aber nicht bewiesen. Sie leitet sich wohl in erster Linie von den Elementaranalysen PAYEN's her (Ann. Chim. Phys. [2.] 65. 225). Man wird aber zugeben müssen, daſs diese Methode, so ausgezeichnet sie ist, kleine Schwankungen in der Elementarzusammensetzung nicht erkennen läſst.

wirklich der Hauptmenge nach aus Fett besteht. Schliefslich werden auch die Reduktions- und Drehungswerte beim Studium der Veränderungen der Stärke, unter dem Einflusse von Säuren etc., viel ihrer Beweiskraft einbüfsen, wenn man nicht sicher ist, aus was die angewandten Stärkekörner bestanden haben. Beispiele ähnlicher Art giebt es noch viele. Sie weisen auf den vom Vf. angedeuteten Weg (vgl. Original) bei der Bearbeitung der Stärkegruppe. (Landw. Jahrb. **15.** 259—76, Febr., Laborat. der Versuchsstation der kgl. landw. Akad. Poppelsdorf b. Bonn.)

Friedrich Lampert, *Über einige Derivate des Trichlorparamidophenols.* Trichlordiazophenol, $C_6HCl_2\overset{N=N-}{\underset{O/}{}}$, Trichlorphenol, $C_6H_2Cl_3OH$, Trichlorphenetol, $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$, Acetyltrichlorphenol, $C_6H_2Cl_3OC_2H_3O$, Trichlornitrophenol, $C_6HCl_3OHNO_2$, Trichlornitrophenetol, $C_6HCl_3NO_2OC_2H_5$, Trichlordiazophenolsulfonsäure, $C_6HCl_2\overset{N-NSO_3H}{\underset{HO}{}}$, Trichlorjodphenol, C_6HCl_3JOH, Trichlorjodphenetol, $C_6HCl_3JOC_2H_5$. (Journ. f. prakt. Chem. **33.** 371—93. April. Dresden. Polytechnikum.)

Francis R. Japp und **W. Palmer Wynne,** *Über die Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil.* Die aus Acetaldehyd und Isovaleraldehyd erhaltenen Verbindungen sind die Glyoxaline:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{-}NH\diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad \diagup\!\!\diagup C.CH_3 \\ C_6H_5.C{-}N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.C{-}NH\diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad \diagup\!\!\diagup C.CH_2.CH(CH_3)_2. \\ C_6H_5.C{-}N \end{array}$$

Mit Zimmtaldehyd, Benzil und Ammoniak treten zwei Reaktionen ein, und zwei verschiedene Verbindungen werden gebildet, von denen die eine in siedendem Alkohol unlöslich, die andere ziemlich löslich ist. Die erste hat die Formel $C_{32}H_{28}N_2O_2$ und ist analog mit der von Japp und Hooker aus Salicylaldehyd, Benzil und Ammoniak erhaltenen. Sie hat die Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH : CH.CH.NH.CO.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH : CH.CH.NH.CO.C_6H_5. \end{array}$$

Dibenzoyldicinnylendiamin (Schmelzpunkt 264°).

Durch Erhitzen mit Kali in Methylalkohol giebt sie Benzoësäure und die Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH : CH.CH{-}NH\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagup\!\!\diagup C.C_6H_5. \\ C_6H_5.CH : CH.CH{-}N \end{array}$$

Benzenyldicinnylendiamin (Schmelzpunkt 207°).

Die lösliche Verbindung schmilzt bei 188°. Sie hat die Formel:

$$C_{37}H_{30}N_2O_3 = 2C_{14}H_{10}O_2 + C_9H_8O + 2NH_3 - H_2O.$$

Da diese Verbindung als ein *Imabenzil* angesehen werden kann, bei dessen Bildung 1 Mol. Zimmtaldehyd die Stelle von 1 Mol. Benzaldehyd angenommen hat, so schlägt Vf. den Namen *Cinnimabenzil* vor.

Dies ist die vierte der Reaktionen, in welchen Diketone, Aldehyde und Ammoniak zusammenwirken, um Kondensationsprodukte zu erzeugen.

Bei Behandlung mit Kali in methylalkoholischer Lösung wird die Verbindung $C_{37}H_{30}N_2O_3$ in Benzoat und die Verbindung $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (Schmelzpunkt 283°) zersetzt. (Chem. News **53.** 259. 28. [20.] Mai. London. Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 462—73.)

A. Michaelis und **A. Reese,** *Über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe.* Achte Abhandlung. Über aromatische Antimonverbindungen.

Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3Sb$; dessen Chlorid, Bromid, Jodid, Hydroxyd, Nitrat, Sulfid. Diphenylstibinchlorid, $(C_6H_5)_2SbCl$; Diphenylstibinsäure, $(C_6H_5)_2SbO.OH$. (Lieb. Ann. **233.** 39—60. April. [17. März.] Aachen.)

A. Michaelis und **U. Paetow,** *Über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe.* Neunte Abhandlung. Über Benzylarsenverbindungen. Tribenzylarsin, $(C_6H_5CH_2)_3As$ (oder Triphenyltrimethylarsin), dessen Oxyd, Oxychlorid, Oxybromid, Oxyjodid, Oxynitrat und Sulfid. Tribenzylmethylarsoniumjodid, $(C_6H_5C_{11}H_2)_3As.CH_3.J$; dessen Hydroxyd und Chlorid. Tribenzyläthylarsoniumjodid,

$(C_6H_5CH_2)_3.As.C_2H_5.J$; Tribenzylisopropylarsoniumjodid, $(C_6H_5CH_2)_3As.CH(CH_3)_2.J$; Tribenzylisoamylarsoniumjodid, $(C_6H_5CH_2)_3As.C_5H_{11}.J$; Tetrabenzylarsoniumverbindungen: Chlorid, Bromid, Jodid. — Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5CH_2)_2.AsO.OH$; deren Salze und deren Verhalten zu Mineralsäuren. Chlorid, $(C_6H_5CH_2)_2As.(OH)_2Cl$; Bromid, $(C_6H_5CH_2)_2As(OH)_2Br$. Nitrat, $(C_6H_5CH_2)_2As(OH)_2NO_3$ u. Hydrosulfid, $(C_6H_5CH_2)_2AsO.SH$. Monobenzylarsenchlorür, $C_6H_5.CH_2.AsCl_2$. (Lieb. Ann. **233**. 60—92. April. [17. März.] Aachen.)

Carl Beyer, *Über α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins und des γ-Phenylchinaldins.* Der Vf. beschreibt die Einwirkung von Anilin auf Aldehyd und Aceton und die Darstellung des resultierenden α-γ-Dimethylchinolins; ferner die Einwirkung von Anilin auf Formaldehyd und Aceton, welche zur Synthese des Cincholepidins führt, und endlich die Einwirkung von Anilin auf Aldehyd und Acetophenon oder die Synthese des γ-Phenylchinaldins. (Journ. f. prakt. Chem. **33**. 393—425. April [Febr.] Leipzig. Universitätslaboratorium.)

A. Gautier, *Über Leukomaïne.* Der Vf. beschäftigt sich, wie früher (**85**. 306) mitgeteilt wurde, mit Versuchen zur Auffindung von alkaloidähnlichen Substanzen im Safte des Muskelfleisches. In frischem Fleischextrakt, das er sich selbst bereitete, fand er einen ptomaïnähnlichen Körper von toxischer Wirkung, jedoch nur in minimaler Quantität. Er verarbeitete darauf amerikanisches Fleischextrakt, und es gelang ihm, aus gröfseren Quantitäten desselben eine Anzahl bisher unbekannter basischer, alkaloidartiger Körper zu isolieren und zu analysieren. Er erhielt so Xanthokreatinin $(C_5H_{10}N_4O)$ als eine gelbe blätterig krystallinische Substanz, ferner Cruskreatinin, $(C_5H_8N_4O)$, Amphikreatinin, $(C_9H_{19}N_7O_4)$, Pseudoxanthin, $(C_4H_5N_5O)$, und zwei weitere Basen, deren Quantität zu näherer Vntersuchung nicht ausreichte. — Alle diese Stoffe haben eine ähnliche, aber schwächere Wirkung, wie die Kadaveralkaloide, welche Vf. isoliert hatte; sie erregen Brechen, Durchfall, Ermattung, Schlafsucht. — Zum Schlusse weist der Vf. noch darauf hin, dafs neben den Ptomaïnen und Leukomaïnen noch eine grofse Anzahl von Stoffen giftiger Wirkung, aber nicht basischen Eigenschaften, im Körper und den Exkreten enthalten seien, deren Studium eines der fruchtbringendsten für die Medizin der Zukunft sein werde. (Sur les alkaloides dérivés de la destruction bactérienne ou physiologique des tissus animaux. Paris. Ntf. **19**. 241. Journ. Pharm. Chim. [6.] **13**. 401—10.)

Adrian, *Über das Piliganin, ein Alkaloid einer Lycopodiacee aus Brasilien.* Der Piligan ist eine unseren heimischen L. Selago nahestehende Spezies, wahrscheinlich L. Saussurus. Eine zuerst von Bardet ausgeführte Untersuchung wies das Vorhandensein eines Alkaloids nach, welches Piliganin genannt wurde. Dasselbe wurde vom Vf. in folgender Weise extrahiert.

Die gepulverte Drogue wird mit siedendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit zur Extraktdicke eingedampft und mit starkem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, filtriert und mit Kalkmilch versetzt, wodurch das überschüssige Blei gefällt wird. Man filtriert von neuem, neutralisiert die klare Lösung durch Weinsäure im geringen Überschufs und filtriert. Nach der Destillation des ersten Produktes wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wodurch etwas Harz abgeschieden wird, dann filtriert und zuletzt mit Natriumcarbonat behandelt. Diese Lösung wird mit Chloroform geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, welchen man durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Natriumcarbonat und Schütteln mit Chloroform reinigt. Diese letzte Chloroformlösung hinterläfst dann beim Abdampfen das Piliganin als eine weiche, schwach gelblich gefärbte durchsichtige Masse von giftigem, an Pelletierin erinnernden Geruch. Sie besitzt eine alkalische Reaktion und giebt auf Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Stäbchens weifse Nebel.

Das Piliganin ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Äther. Das Chlorhydrat, über Schwefelsäure verdampft, giebt kleine mikroskopische Krystalle und ist sehr zerfliefslich; es zeigt folgende Reaktionen: mit Natriumphosphomolybdat gelblichweisen Niederschlag, mit Jodjodkalium hellbrauner Niederschlag, mit Tannin weifser Niederschlag, mit Kaliumquecksilberjodid weifser käsiger Niederschlag, mit Quecksilberchlorid kein Niederschlag, mit Pikrinsäure nach einiger Zeit krystallinischer gelber Niederschlag, mit Platinchlorid keine Reaktion. Das Piliganin wirkt als Emetikum und ist stark giftig. (C. r. **102**. 1322—24. [7.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Paul Liborius, *Beiträge zur Kenntnis des Sauerstoffbedürfnisses der Bakterien.* Der Ausfall der vom Vf. unternommenen Versuche ist geeignet, die Anschauungen über den Sauerstoffbedarf der Bakterien und speziell über die Anaërobiose etwas zu modifizieren. Es existieren, entsprechend den Behauptungen PASTEUR's thatsächlich exquisite Anaërobien, welche um so besser gedeihen, je vollständiger ihnen der Sauerstoff entzogen ist. Aber andererseits zeigt es sich, daſs die Gärungserregung zu dieser anaërobiotischen Existenz nur in einer sehr lockeren Beziehung steht, und daſs insofern die von PASTEUR, NÄGELI u. a. ausgesprochenen Hypothesen unrichtig sind. — Offenbar hat man vielmehr je nach dem Sauerstoffbedürfnis drei Klassen unter den Bakterien zu unterscheiden:

1. *Obligate Anaërobien*, welche für alle Lebensfunktionen auf die Abwesenheit von Sauerstoff angewiesen sind. Unter ihnen finden wir Bakterien, welche Gärung erregen und andere, welche ohne Gärung sich erheblich vermehren; eine anaërobe Art, welche etwa nur durch gleichzeitige Gärung zur Existenz befähigt wird und also nicht wächst, wenn es an gärfähigem Material fehlt, ist bisher noch nicht beobachtet worden; doch ist es immerhin möglich, daſs auch solche Arten noch gefunden werden. Keinesfalls ist aber für die obligaten Anaërobien gleichzeitige Gärung die unerläſsliche Bedingung ihrer Vermehrung.

Sauerstoffzufuhr sistiert alle Lebensäuſserungen dieser Bakterien.

2. *Obligate Aërobien.* Dieselben bedürfen unter allen Umständen reichlicher Sauerstoffzufuhr; wird dieselbe erheblich beschränkt, so sistieren sämtliche Lebensäuſserungen. Schon unter Öl wachsen die Aërobien kümmerlich; in mit Wasserstoff gefüllten Gläsern kommt es zu keinerlei sichtbarer Vermehrung. Dahin gehören: Bac. aerophilus, Bac. fluorescens liquefaciens, Bac. cyanogenus, Bac. fuscus, Bac. aquatilis fuscus, Bac. subtilis, Sarcina lutea, Rosa Hefe. Genauer studierte Gärungen sind von keiner dieser Arten bis jetzt bekannt, Bac. fluoresc. liquef. scheint jedoch eine tiefere Spaltung des Eiweiſsmoleküls mit Entwickelung flüssiger Fettsäuren zu bewirken.

3. *Fakultative Anaëroben.* Diese Bakterien sind für gewöhnlich auf Zufuhr von Sauerstoff angewiesen; alle ihre Lebensäuſserungen gehen am kräftigsten von statten, wenn sie mit reichlichen Sauerstoffmengen in Berührung sind, und eine Beschränkung der letzteren führt ersichtlich zu einer Verlangsamung des Wachstums. Sie sind aber andererseits nicht so empfindlich gegen Sauerstoffmangel, daſs sie ihre Lebensäuſserungen dann etwa völlig einstellten, sondern sie pflegen je nach der Vollständigkeit der Sauerstoffentziehung immerhin noch eine beträchtliche Konsumtion des Nährmaterials und eine bedeutende Vermehrung zu leisten. Dahin gehören alle pathogenen Bakterien: Bac. anthracis, Spirillum cholerae asiaticae, Bac. typhi abdom., Staphylococcus aureus, Strepsococcus pyogenes, Bac. Pneumoniae, Bac. crassus sputigenus, Proteus vulgaris etc.

Bezüglich des Einflusses der Gärung gelangt man bei dieser Gruppe von Bakterien zu wesentlich veränderten Anschauungen. Einige fakultative Anaërobien — Bac. crassus sputig.; Bac. Pneumon. Proteus vulgaris — vermögen in zuckerhaltigem Substrat Gärung zu erregen; aber diese Gärung verläuft in anscheinend genau derselben Weise bei Sauerstoffzutritt, wie bei Sauerstoffabschluſs. Der Bac. prodigiosus bietet den einzigen Ausnahmefall, daſs Gärung nur in den sauerstofffreien Kulturen eintritt; aber auch hier ist nicht etwa die Gärung ein Mittel, dessen sich der Pilz bedient, um bei Sauerstoffabschluſs leben und wachsen zu können, sondern er vermag ebensowohl im luftfreien Raum zu gedeihen, wenn gar kein gärfähiges Material im Nährsubstrat vorhanden ist.

Somit ist unter den vom Vf. untersuchten Bakterien bis jetzt keine Art, welche in PASTEUR's und NÄGELI's Sinne erst durch die Gärung zur anaërobiotischen Existenz befähigt würde. Allerdings sind einige Bacterien (wie Bac. acidi lactici) noch nicht mit spezieller Berücksichtigung dieser Frage in zuckerfreiem und zuckerhaltigem Nährsubstrat geprüft, und es ist gewiſs möglich, daſs bei fortgesetzten Untersuchungen einzelne Arten gefunden werden, welche die NÄGELI'sche Vermutung bestätigen.

Man muſs es wohl als wahrscheinlich bezeichnen, daſs die fakultativen Anaërobien sich in zwei Gruppen teilen: in solche, welche in jedem guten Nährsubstrat auch bei starker Verminderung des Sauerstoffs zu gedeihen vermögen, und in solche, welche den Ausfall an Sauerstoff nur ertragen, wenn sie Gärung erregen können. Keinesfalls aber scheint die letzte Gruppe überwiegend groſs zu sein; sondern im ganzen stellt sich der Einfluſs der Gärungserregung auf die anaërobiotische Existenz als relativ gering und vermutlich auf wenige Arten beschränkt heraus. (Ztschr. f. Hygieine. 1. 115—76. Hygiein. Inst. d. Univ. Göttingen.)

N. Miller, *Über Gärungsvorgänge im Verdauungskanal und die dabei beteiligten Spaltpilze.* Unter den in der Mundhöhle befindlichen Mikroorganismen hat Vf. bisher 25 Arten, davon 12 Kokken- und 13 Stäbchenformen nachweisen können; eine Einteilung der letzteren in Bakterien und Bacillen hat er, da er für manche Formen die Entscheidung nicht treffen konnte, nicht vorgenommen. Von diesen Mundpilzen fanden sich 12 in den Darmentleerungen, 8 im Magen wieder. Wenn auch der reine normale Magensaft als ziemlich wirksames Antisepticum zu betrachten ist, so liegen die Verhältnisse im Magen doch häufig so, daſs die antiseptische Wirkung des Saftes nicht zur Geltung kommt. Einerseits gelangen die bei Anfang einer Mahlzeit verschluckten Pilze noch in einen neutral oder sauer reagierenden Magen, ferner sind sie oft in festen Teilen der Nahrung eingebettet, wodurch sie eine Zeit lang der Wirkung des Saftes entzogen werden. Schlieſslich verweilen flüssige Substanzen nur kurze Zeit im Magen und führen Pilze mit sich, bevor eine erhebliche Menge von HCl sezerniert wurde. — Pilze also, welche bei Beginn einer Mahlzeit verschluckt werden, können noch entwickelungsfähig in den Darm gelangen, während von den Pilzen, die 1—2 Stunden nach dem Essen in den Magen kommen, nur die widerstandsfähigeren am Leben bleiben. Demnach ist der jeweilige Zustand des Darmtractus von groſser Bedeutung für die etwaige Infektion. — Von den weiteren Versuchen des Vf.'s heben wir folgende Resultate hervor: Milchsäuregärung kann im Magen anhalten, bis der Inhalt einen Säuregrad von 1,6 zu 1000 HCl erreicht hat. Wird zu wenig HCl sezerniert oder soviel Speise eingenommen, daſs der Mageninhalt diesen Säuregrad nicht erreicht, so kann die Gärung nicht andauernd fortbestehen. Magenkrankheiten, Fieber etc. befördern die Gärung durch Störung der Magensaftsekretion. Viele Pilze des Verdauungstractus rufen in kohlehydrathaltigen Lösungen Milchsäuregärung hervor, seltener tritt Essig- und Buttersäuregärung ein. — Bei 5 Pilzarten verlief die Gärung unter Bildung erheblicher Mengen von CO_2 und H. — Eine peptonisierende Wirkung lieſs sich in der Mehrzahl der untersuchten Pilze nachzuweisen, viel seltener eine diastatische. (D. med. Wochenschr. 1885. No. 49; Med. C.-Bl. **24.** 407—8.)

Harald Goldschmiedt, *Zur Frage: ist im Parotidenspeichel ein Ferment vorgebildet enthalten oder nicht?* Zur Beantwortung hat der Vf. fünf Versuchsreihen mit Parotidenspeichel vom Pferde ausgeführt. Derselbe wurde unter antiseptischen Kautelen gewonnen, so daſs er gar nicht mit der Luft in Berührung kam. Die Versuche wurden mit antiseptischem Speichel und gewöhnlichem Speichel ausgeführt. Die Resultate derselben haben zwar die Frage nicht präzis beantwortet, allein doch immer einige bemerkenswerte Thatsachen ergeben.

Der antiseptische Speichel bleibt in den Aufsammlungsgefäſsen innerhalb langer Zeit klar, während der gewöhnliche sich bald trübt. Dieser Vorgang ist wohl zum teil rein physikalischer Art.

Bekanntlich sucht in dem entleerten Speichel die Kohlensäure der Dicarbonate zu entweichen. Geschieht dies, so wird dadurch ein gewisser Teil der Kalksalze niedergeschlagen, wodurch eine Trübung erfolgen muſs. Ein solches Entweichen der Kohlensäure war unter den Versuchsbedingungen (enges Aufsaugegefäſs mit Watteverschluſs) erschwert oder unmöglich gemacht, während der ohne Vorsichtsmaſsregeln gesammelte, mit Luft in Berührung gekommene Speichel die Kohlensäure leicht entweichen lieſs. Andererseits läſst der Umstand, daſs der getrübte Speichel nach längerem Stehen nicht wieder klar wird, sondern milchig trübe bleibt, darauf schlieſsen, daſs die Trübung zum teil auch von dem Vorhandensein organischer Körper (vitaler, chemischer, oder beider) abhängig ist.

Was die Frage, ob der Parotidenspeichel des Pferdes ein Ferment besitze, selbst anbelangt, so wird, wie bereits gesagt, dieselbe durch des Vf.s Untersuchungen nicht sicher beantwortet. Indessen wenn man in Betracht zieht, daſs Drüsenstücke, welche völlig antiseptisch behandelt sind, die diastatische Wirkung doch in hohem Grade besitzen, ist doch die Wahrscheinlichkeit davon sehr groſs. Trotzdem schlieſsen die Resultate die Möglichkeit, daſs der Parotidenspeichel des Pferdes nie ein Ferment enthalte, keineswegs aus, und daſs, wenn diese Speichelsorte diastatisch wirkt, die Wirkung von Mikroorganismen der Luft herrühre.

In diesem Falle würde es genügen, den Speichel als einen ganz besonders vorzüglichen Nährboden für jene Organismen zu betrachten, um die saccharifizierende Wirkung desselben zu verstehen. Vf. habe auch nicht unterlassen, einige Versuche über die diastatische Wirkung verschiedener der gewöhnlichst vorkommenden Luftpilze anzustellen. Die Resultate dieser Versuche berechtigen aber nicht zu der Schluſsfolgerung, daſs das diastatische Vermögen des Speichels von der Gegenwart der Luftorganismen herrührt. Schlieſslich liegt auch die Möglichkeit vor, daſs der Speichel durch Aufnahme der in der Maulhöhle sich in Massen befindlichen Mikroorganismen seine saccharifizierende Wirkung

gewinne. Dieser Annahme gegenüber mufs man dann u. a. fragen: Woher kommt denn die diastatische Wirkung der Speicheldrüsensubstanz?

Auf dem gegenwärtigen Standpunkt seiner Untersuchungen kommt der Vf. zu folgenden Annahmen:

1. dafs im Parotidenspeichel des Pferdes in der Regel, nicht aber immer, ein Ferment vorhanden ist;

2. dafs dieses Ferment erst nach einer — uns bis jetzt unbekannten — Einwirkung der atmosphärischen Luft diastatisch wird;

3. dafs diese Einwirkung der Luft eine Veränderung in der Zusammensetzung des Speichels bewirkt;

4. dafs diese Veränderung — es sei eine chemische oder nicht — nicht von der Einwirkung des in der Luft sich befindenden Sauerstoffs abhängig ist.

In zwei Anhängen behandelt der Vf. die Fragen: Ist das Speichelferment ein vitales oder chemisches Ferment? Enthält die Luft lebende, auf Stärke verzuckernd wirkende Fermente? Die letztere Frage beantwortet er dahin, dafs in der Luft wenigstens ein Schimmelpilz vorhanden ist, welcher eine diastatische Wirkung hat, und der wahrscheinlich diese Eigentümlichkeit während eines jüngeren Stadiums seines Wachstums besonders besitzt. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 273—301. Mai. [2. März.] Dresden, Tierarzneischule.)

August Hirschler, *Über den Einflufs der Kohlehydrate und einiger anderer Körper der Fettsäurereihe auf die Eiweifsfäulnis.* Ein solcher Einflufs erscheint von vornherein möglich. Schon die praktische Erfahrung im gewöhnlichen Leben läfst erkennen, dafs die Gegenwart von Zucker, Milch etc. modifizierend auf die Fäulnisvorgänge einwirkt, wobei die Vermutung nahe liegt, dafs die rasch eintretende Bildung freier Milchsäure als Fäulnis hemmendes Moment auftreten könnte. Ferner ist es möglich, dafs so leicht veränderliche Stoffe, wie die Zuckerarten, das Glycerin etc., eine besonders lebhafte Entwicklung von solchen Spaltpilzen hervorrufen, während sie die Eiweifskörper weniger angreifen.

Da bis jetzt experimentelle Untersuchungen, die zur Entscheidung dieser Fragen führen könnten, nicht angestellt worden sind, so hat der Vf. diese Lücke ausgefüllt, indem er erst aufserhalb des Organismus unter den Bedingungen Versuche anstellte, 1. wo die Eiweifsfäulnis sich kräftig entwickeln mufste, nach der bekannten Erfahrung mit Pankreas; 2. wo eine Säurewirkung möglichst ausgeschlossen war. Dann mufste auch ferner im Darmkanale des Tieres untersucht werden, ob das Verhalten hier mit den künstlichen Fäulnisversuchen in Übereinstimmung steht, oder ob die im Darme thätige Resorption die Verhältnisse änderte und die Verschiedenheit vielleicht ganz verwischte.

Zu den Versuchen diente: Rohrzucker, Glycerin, Dextrin, Stärke, Fett, milchsaurer Kalk. Als Resultat hat sich folgendes ergeben.

Aufserhalb des Organismus unter Verhältnissen, wo für die Eiweifsfäulnis im übrigen die günstigsten Bedingungen vorhanden sind, bleibt die Bildung der entschiedensten Fäulnisprodukte der Eiweifsstoffe, wie Indol, Phenol, Oxysäuren aus, wenn Rohrzucker, Stärke, Dextrin, Glycerin, Milchsäure zugegen sind und für die Neutralisation vorhandener oder gebildeter Säuren Sorge getragen ist.

Die Versuche im Organismus ergaben, dafs, wenn auch nicht in der gleichen Entschiedenheit, dieselben Resultate erzielt werden durch die Fütterung mit diesen Stoffen. Dafs die Eiweifsfäulnis nicht so bedeutende Behinderung findet, wie aufserhalb des Organismus, wird seinen Grund in der Resorption finden.

Die Fette haben eine ähnliche Wirkung nicht gezeigt.

Diese Resultate sind insofern nicht ohne praktisches Interesse, weil sie die Möglichkeit bieten, einer grofsen Fäulnis im Darmkanal durch Beifügung von Kohlehydraten zur Nahrung zu begegnen. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 306—17. Mai [März]. Strafsburg, Physiol.-chem. Laborat.)

V. Morax, *Bestimmung der Darmfäulnis durch die Ätherschwefelsäuren im Harn.* Ein Teil der Eiweifskörper der Nahrung zerfällt im Darme durch Fäulnisbakterien in verschiedene aromatische Verbindungen, wie Phenol, Indol, Skatol, p-Kresol etc., welche resorbiert werden und sich im Organismus mit Schwefelsäure zu Ätherschwefelsäuren verbinden, deren Salze im Harn ausgeschieden werden.

Seit Baumann den Satz aufgestellt und bewiesen hat (S. 284), dafs „ausschliefslich im Darme und nur durch die Fäulnisprozesse in demselben diejenigen Stoffe im normalen Organismus gebildet werden, welche mit Schwefelsäure gepaart im Harn auftreten“, kann man zur Bestimmung der Darmfäulnis keine bessere Methode anwenden, als diejenige, welche auf der Bestimmung der Ätherschwefelsäuren im Harn beruht. Diese Methode hat vor den anderen den Vorteil, dafs sie auf der gleichzeitigen Bestimmung einer ganzen Reihe von Fäulnisprodukten basiert ist.

Die Bestimmung der Ätherschwefelsäure geschah nach dem Verfahren von BAUMANN, und zwar auf folgende Weise: Der Harn wird durch Kochen mit Essigsäure und nachherige Filtration von etwa vorhandenen Eiweifsstoffen befreit und dann 50 ccm mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Chlorbarium im Überschufs ausgefällt; diese Flüssigkeit wird erwärmt, heifs filtriert, der Rückstand mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, im Platintiegel geglüht und gewogen. Die gesamten Filtrate werden vereinigt mit Salzsäure angesäuert, einige Zeit gekocht und der neu entstandene Niederschlag auf dieselbe Weise behandelt wie vorher. Der erste Bariumsulfatniederschlag entsprach der Schwefelsäure, der zweite den ätherschwefelsauren Salzen im Harn.

Bezeichnet man die den schwefelsauren Salzen entsprechende Menge Bariumsulfat mit A und die der Ätherschwefelsäure entsprechende mit B, so ist das Verhältnis $\frac{A}{B}$ umgekehrt proportional der Gröfse der Darmfäulnis.

Die Versuche dienten zunächst, die Bedeutung einzelner Medikamente für die Darmfäulnis und die Ab- und Zunahme der Fäulnisprozesse im Darm unter dem Einflusse von Laxantien zu bestimmen.

Beim Hunde stellte sich unter normalen Verhältnissen der durchschnittliche Wert von $\frac{A}{B}$ auf ungefähr 8. Als dem Hunde täglich 5 g Jodoform eingegeben wurden, so stieg dieser Wert schliefslich auf 35,8. Das Jodoform wirkt also innerhalb des Darmes antiseptisch. Dagegen zeigte Bismutum subnitricum keine ähnliche Wirkung.

Versuche mit Calomel am Hunde bestätigen die Beobachtungen von BAUMANN, dafs man bei hungernden Tieren durch fortgesetzte Mengen von Calomel die Fäulnisprozesse im Darkanal verschwinden machen kann. Die Versuche zeigen weiter, dafs die Wirkung des Calomels weniger auf seiner antiseptischen Eigenschaft beruht, als auf den durch das Calomel bewirkten Entleerungen des Darmes.

Versuche an Menschen mit Ricinusöl ergaben keine Verminderung, sondern eine bemerkenswerte Vermehrung der Ätherschwefelsäuren des Harns, also eine Vergröfserung der Darmfäulnis, und endlich liefsen die Versuche mit Calomel ebenfalls an Menschen eine fäulniswidrige Wirkung gar nicht erkennen. Die Versuche über die Wirkung der Laxantien bedürfen also noch weiterer Ausführung; allein die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen schon erkennen, dafs und in welchem Mafse die Darmfäulnis zunimmt, wenn die Resorption der Darmschleimhaut gehemmt oder unterdrückt wird. Von wesentlichem Einflufs ist hierbei die Dauer des Verweilens der flüssigen Masse im Darme. Indol, Phenol und ähnliche Körper, welche schon von der Epidermis aus leicht resorbiert werden, werden im Darm auch dann noch aufgenommen, wenn die übrige Resorption des Darmes sistiert ist. Es ist besonders bemerkenswert, dafs die antiseptische Wirkung des Calomels bei den kleinen Mengen, welche der Mensch einnehmen kann, gar nicht zur Wirkung gelangt. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 318—25. 16. Mai.)

Berthelot und **André,** *Über die Existenz und die Bildung der Nitrate in den Pflanzen.* Die Nitrate in den Gewächsen. Ihre allgemeine Gegenwart im Pflanzenreich. Die Nitrate in verschiedenen Wachstumsperioden der Pflanzen. Über die Bildung von Salpeter in den Gewächsen. (Ann. Chim. Phys. [6] **8.** 5—128; vergl. die einzelnen Arbeiten der Vff. in den letzten beiden Jahren.)

A. Heffter, *Die Ausscheidung des Schwefels im Harn.* Dafs der Schwefel des Nahrungseiweifses zum teil in Form von Schwefelsäure abgeschieden wird, ist eine längst bekannte Thatsache, aber schon im Jahre 1860 fanden ihn VOIT und BISCHOFF (Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers) im Hundeharn nicht als Schwefelsäure, sondern auch in einer durch Chlorbarium nicht fällbaren Form. Über den in unbekannter Form ausgeschiedenen Schwefel ist folgendes bekannt geworden.

SCHMIEDEBERG entdeckte im Harn von Hunden und Katzen die unterschweflige Säure und stellte deren Salze dar. MEISSNER bestätigte diese Entdeckung, und SALKOWSKI gelang es, durch Eingabe von Taurin das Auftreten von unterschwefliger Säure im Harn von Kaninchen zu bewirken und so eine Quelle derselben aufzufinden. Im Menschenharn ist unterschweflige Säure erst einmal, und zwar bei einem Typhuskranken von STRÜMPELL gefunden worden. Das ferner kleinere Mengen von Sulfocyanwasserstoffsäure im Menschenharn vorkommen, zeigten GSCHEIDLEN und J. MUNK.

Aufserdem enthält der Harn des Menschen und wohl aller Tiere eine oder mehrere schwefelhaltige organische Verbindungen, deren Vorkommen durch eine Reihe von Forschern (SCHÖNBEIN, SERTOLI, FALCK, SALKOWSKI, LÉPINE und FLAVARD) konstatiert ist. Die letztgenannten, gemeinsam arbeitenden französischen Forscher fanden, dafs der nicht als Schwefelsäure vorhandene Schwefel, nach SALKOWSKI der „neutrale Schwefel", zum teil durch Chlor oder Brom oxydabel sei, zum teil dieser Einwirkung widerstehe und sich

nur durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und Salpeter in Schwefelsäure überführen lasse. Dieser schwer oxydable Schwefel sei enthalten in Derivaten des Taurins, aber auch in anderen Verbindungen, da er bei angelegter Gallenfistel nicht vollständig verschwindet. Stadthagen analysierte in gleicher Weise und gelangte zu dem Schlusse, daſs die Widerstandsfähigkeit eines Teiles der Schwefelverbindungen die Anwesenheit von Cysteïn oder einer Sulfonsäure wahrscheinlich mache. Daſs Cysteïn eine der unbekannten organischen Schwefelverbindungen sei, ist sehr annehmbar, nachdem Goldmann nachgewiesen hat, daſs dasselbe ein intermediares Produkt des normalen Stoffwechsels ist. Seine Fütterungsversuche mit Cysteïn lehrten, daſs dieses zum gröſsten Teile als Schwefelsäure, zum kleineren als nicht oxydierter Schwefel ausgeschieden wird. Die Untersuchungen von Kunkel hatten schon früher gezeigt, daſs das Taurin bei der Bildung der Schwefelsäure im Organismus des Hundes wahrscheinlich unbeteiligt sei.

Die oben erwähnte Trennung des sogenannten neutralen Schwefels in leicht und schwer oxydablen Schwefel ist eine willkürliche und rein praktische und fördert unsere Kenntnisse sehr wenig, da wir nicht wissen, ob auſser den unterschwefligsauren Salzen und den kleinen Mengen Rhodanalkalis nicht auch noch andere durch Chlor oder Brom oxydable Schwefelverbindungen im Harn vorkommen. Richtiger muſs es erscheinen, zunächst neben der Schwefelsäure und dem Gesamtschwefel den Anteil der unterschwefligen Säure an der Differenz festzustellen, und so zunächst einen Bestandteil der unglücklich gewählten allgemeinen Bezeichnung „neutraler Schwefel“ zu entziehen. O. Nasse veranlaſste den Vf. daher, Untersuchungen über die Ausscheidung der unterschwefligen Säure im Harn unter verschiedenen Verhältnissen anzustellen, welche hoffen lassen konnten, die Bildungsweise derselben zu ermitteln. Es wurden zu dem Zwecke zahlreiche Versuche an selbstverständlich gut abgerichteten Hunden, einige auch an Menschen angestellt und zwar A. bei verschiedener Ernährung, B. bei Zusatz fremder, teils schwefelhaltiger, teils schwefelfreier Substanzen.

Die Untersuchung ist in der Weise ausgeführt, daſs man im Harn die Gesamtschwefelsäure (α), die unterschweflige Säure (β) und die unbekannten Verbindungen (γ), welche den Gesamtschwefel zusammensetzen, bestimmte.

Die Resultate lieſsen nun erkennen, daſs der γ-Schwefel als Muttersubstanz der unterschwefligen Säure anzusehen ist. Es gelang, durch bestimmte Änderungen der Ernährung diesen γ-Schwefel fast ganz in unterschweflige Säure überzuführen, während die Quantität der Schwefelsäure dann nicht berührt wurde.

Was den Ort und die Weise der Bildung der unterschwefligen Säure anlangt, so ist anzunehmen, daſs die Gärungsvorgänge im Darm wohl dabei mitwirken dürften. Jedenfalls ist es sicher, daſs der Darmkanal bei der Bildung der unterschwefligen Säure beteiligt ist, wie das Fehlen derselben im Hungerzustande gegenüber ihrem konstanten Vorkommen bei Fleischnahrung beweist. Diese Anschauung ist für bestimmte Fälle schon angewendet worden; allerdings nur für fremde schwefelhaltige Stoffe. So leitete Salkowski die Bildung der unterschwefligen Säure aus Taurin bei Kaninchen von den im Darme stattfindenden Reduktionsprozessen ab, da bei subkutaner Einführung sich keine unterschweflige Säure im Harn zeigte. Ebenso bildete sich bei seinen Versuchen mit Isäthionsäure nur bei Einführung in den Magen unterschweflige Säure.

Auf grund der vom Vf. mitgeteilten Versuche, in denen die Fäulnis oder Gärung im Darme gesteigert worden war, läſst sich der Satz aussprechen, daſs die Bildung der unterschwefligen Säure nur durch die Wirkung niederer Organismen zustande kommt.

Die Erklärung der chemischen Vorgänge bietet keine groſsen Schwierigkeiten. Wir wissen, daſs bei der Fäulnis der Eiweiſskörper Schwefelwasserstoff auftritt. Vielleicht spaltet er sich direkt ab, wahrscheinlicher ist es aber, daſs zunächst Wasserstoff frei wird und dieser erst auf gewisse Schwefelatome des Eiweiſsmoleküls (diejenigen, welche bei fehlender Fäulnis in den mit γ-Schwefel bezeichneten Verbindungen den Körper verlassen) einwirkt und Schwefelwasserstoff bildet. Dafür spricht, daſs man mit Leichtigkeit durch naszierenden Wasserstoff extra corpus Schwefelwasserstoff aus Eiweiſs erhalten kann. Der Schwefelwasserstoff kann durch Einwirkung auf freies Alkali oder Alkalicarbonat Schwefelkali bilden, welches resorbiert und im Blute, oder allgemeiner gesagt, im Körper zu unterschwefligsaurem Salze oxydiert wird. (Dem hat E. Salkowski widersprochen. Ztschr. f. physiol. Chem. **10**. 106.) Dasselbe kann, obwohl es, wie ein Versuch zeigt, schon durch Kohlensäure zerlegt wird, unzersetzt den Körper passieren und im Harn ausgeschieden werden.

Ein Teil wird aber wohl immer zerlegt und zu Schwefelsäure oxydiert werden; unter gewissen günstigen Umständen kann vielleicht die gesamte gebildete unterschweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt werden. So ist es wahrscheinlich, daſs bei den Fütterungsversuchen mit Fleisch und Fett durch die gleichzeitige Verbrennung des Fettes die Oxydation der unterschwefligen Säure begünstigt wird. Die Versuche mit Milchnahrung da-

mit in eine Reihe zu bringen, scheint wenigstens durch die bei Menschen erhaltenen Resultate gefordert zu werden.

In bezug auf eingegebenen Schwefel hielt es REGENSBURGER für wahrscheinlich, daſs derselbe „in Berührung mit sich zersetzenden, eiweiſsartigen Substanzen“ in Schwefelwasserstoff übergehe. Diese Ansicht läſst sich genauer so aussprechen, daſs der naszierende Wasserstoff die Umwandlung bewirkt. Daſs dies auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, läſst sich extra corpus sehr leicht zeigen; schon COSSA hat diese Beobachtung gemacht.

Wie ein Teil der Eiweiſskörper, so liefern auch die Sulfonsäuren unter Mithilfe der Gärung im Darme unterschweflige Säure. In welchen Mengen dies stattfindet, wird von der Stärke der Gärung abhängen, und die Abweichungen von den Resultaten SALKOWSKI's erklären sich wohl meist durch verschiedene Ernährungsweisen der Versuchstiere. (Arch. f. d. ges. Physiol. **38.** 476—502. Rostock.)

E. Salkowski, *Über die Entstehung der aromatischen Substanzen im Tierkörper.* Als Ursache der Entstehung gewisser, der aromatischen Reihe angehörigen Spaltungsprodukte des Eiweiſses — Indol, Skatol, Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure, Phenol, Kresol, Hydroparacumarsäure, Paraoxyphenylessigsäure — kennen wir bisher keine anderen im Organismus wirksame Vorgänge, als den Fäulnisprozeſs. Durch die Fäulnisvorgänge im Darmkanale erklärt sich also das Vorkommen von Derivaten der genannten Körper im Harn. Für das ernährte Tier besteht also keine Schwierigkeit, wohl aber für das hungernde, in dessen Harn gleichfalls Fäulnisprodukte auftreten. Diese Schwierigkeit hatte den Vf. vor zehn Jahren zu der Annahme geführt, daſs ein Fäulniszerfall des Eiweiſses nicht nur im Darmkanale, sondern auch in den Geweben des Körpers stattfindet, eine Ansicht, die indessen nach den entscheidenden Untersuchungen MEISSNER's, die unter anderem von ZAHN und in neuester Zeit von HAUSER bestätigt worden sind, aufgegeben werden muſste. Einerseits wissen wir aus diesen Untersuchungen, daſs die Gewebe des gesunden Körpers niemals Bakterien enthalten, daſs also in ihnen unter physiologischen Verhältnissen kein Fäulnisprozeſs Platz finden kann. Andererseits hat F. MÜLLER in den Darmentleerungen hungernder Hunde Indol und Phenol nachgewiesen, und zur Erklärung dieses Faktums auf die eiweiſs- und mucinhaltigen Darmsekrete aufmerksam gemacht, welche auch im Hunger der Fäulnis unterliegen, und endlich gelang es BAUMANN, durch starke Dosen Calomel die Ausscheidung von Indoxylschwefelsäure, Phenolschwefelsäure und Hippursäure bei einem Hunde ganz aufzuheben, womit auch für die letztere die ausschlieſsliche Abhängigkeit von der Fäulnis im Darme nachgewiesen ist.

Aber gerade durch BAUMANN wird der Anschauung von dem Bestehen von Fäulnisvorgängen in den Geweben gewissermaſsen wieder eine Hinterthür geöffnet, daſs die aromatischen Oxysäuren, Hydroparacumarsäure und Paraoxyphenylessigsäure im Harn zwar sehr abgenommen, doch nicht ganz verschwunden waren, und BAUMANN wirft selbst die Frage auf, ob diese Säuren nicht vielleicht doch auſser durch die normalen Fäulnisprozesse im Darme, auch in den Geweben gebildet werden können.

Die groſse Tragweite dieses Schlusses zwingt dazu, sich die Frage vorzulegen, ob er unausweichlich ist, oder ob nicht eine andere Erklärung im Bereiche der Möglichkeit liegt. Ist es nicht möglich, daſs in dem Versuche von BAUMANN doch noch in geringem Umfange ein Fäulnisprozeſs im Darme stattfand, von dem die Oxysäuren abzuleiten sind? Schlieſst das Fehlen anderer Fäulnisprodukte die Annahme eines solchen unbedingt aus? Das scheint nicht der Fall zu sein.

Die Entstehung etwa gleicher Mengen der verschiedenen Fäulnisprodukte im Darmkanale und gleiche Resorbierbarkeit vorausgesetzt, wird die Nachweisbarkeit im Harne nicht für alle dieselbe sein, sondern von zwei Momenten abhängen, einmal von der Resistenz der betreffenden Spaltungsprodukte gegen die oxydierenden Kräfte des Organismus, andererseits von der Feinheit der Methoden des Nachweises.

Vom Phenol ist es bekannt, daſs selbst nach Einführung groſser Dosen nur etwa die Hälfte wieder ausgeschieden wird (SCHAFFER, TAUBER, AUERBACH), sehr viel geringer ist jedenfalls dieser Anteil, wenn das Phenol successive in den kleinen Mengen, in denen es entsteht, in den Kreislauf eintritt. Es ist wohl allgemein zugegeben, daſs in dem Harn von Hunden in der Regel kein Phenol zu finden ist, die gewöhnliche Methode des Nachweises, selbst die Modifikation von J. MUNK (Arch. f. Anat. u. Phys., Phys. Abtl. Suppl. f. 1880, S. 22) vorausgesetzt. Auch im menschlichen Harn fehlt es oft genug.

Vom Indol liegen bestimmte Erfahrungen, ein wie groſser Anteil der Oxydation anheimfallen kann, nicht vor. Die p-Oxysäuren gehören ohne Zweifel zu den resistentesten Körpern, auſserdem ist die zu ihrem Nachweise angewendete MILLON'sche Reaktion von einem solchen Grade der Feinheit, daſs ihr auch die minimalsten Quantitäten nicht entgehen können. Es ist also sehr wohl denkbar, daſs die Oxysäuren gewissermaſsen das

feinere Reagens für das Bestehen von Fäulnisvorgängen im Organismus sind, welches noch positive Resultate giebt, wenn die anderen versagen.

Endlich ist nun aber auch noch eine andere Möglichkeit in betracht zu ziehen. Könnten die Oxysäuren nicht zu den Substanzen gehören, welche sehr langsam ausgeschieden werden? Wir kennen ja eine gewisse Zahl solcher leichtlöslicher Körper, z. B. das Rhodankalium, dessen Ausscheidung sich nach J. Munk über acht Tage erstreckt. Könnten die Reste von Oxysäuren, die Baumann fand, nicht von einer früheren Periode herstammen?

Es mag trotz alledem sein, dafs Baumann Recht hat, aber für eine so schwerwiegende Annahme, wie die obige, scheint der Versuch keine ausreichenden Unterlagen zu bieten. Dazu würde vor allem der Nachweis nicht entbehrt werden können, dafs der Darminhalt des Versuchshundes keine irgend in betracht kommende Menge von Fäulnisbakterien mehr enthielt. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 265—72. Mai [27. Febr.] Berlin.)

E. Drechsel, *Über einen neuen schwefel- und phosphorhaltigen Bestandteil der Leber.* Diese Substanz bezeichnet der Vf. mit dem Namen *Jecorin*. Er beschreibt ihre Darstellung und giebt über ihre Eigenschaften folgendes an. Sie bildet leichte Stücke von erdigem Aussehen; dieselben sind trotz ihrer Porosität sehr fest und zerspringen nur unter ziemlich starkem Druck mit grofser Gewalt nach allen Richtungen, lassen sich dann aber leicht zu einem sehr feinen Pulver zerreiben. So lange dieses noch trocken ist, wird es beim Reiben äufserst stark elektrisch; es zieht aber aus der Luft das Wasser mit fast derselben Energie wie geschmolzenes Chlorcalcium an und backt dann leicht zusammen. In einem Strome von Luft, welche durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, verliert es im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur noch etwas Wasser oder anhaftenden Alkohol, worauf das Gewicht konstant bleibt. Das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Jecorin zeigt nun ein eigentümliches Verhalten gegen (käuflichen) absoluten Äther; im Gegensatz zu früher löst sich jetzt selbst bei längerem Stehen nur ein sehr kleiner Teil darin auf; setzt man aber nur ein wenig Wasser, nicht mehr als der Äther selbst aufzunehmen vermag, hinzu, so erfolgt in kürzester Frist völlige Lösung zu einer vollkommen klaren, im auffallenden Lichte nur ganz schwach opalisierenden Flüssigkeit. Hieraus scheint hervorzugehen, dafs das Jecorin ein Hydrat bildet, welches in Wasser löslich ist und sein Hydratwasser schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert, dafs aber das wasserfreie Jecorin im Äther höchstens sehr schwer löslich ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{105}H_{185}N_5SP_3Na_3O_{46}$.

Über das chemische Verhalten wird folgendes mitgeteilt. Das Jecorin ist eine äufserst hyproskopische Substanz, zerfliefst an der Luft zu einer dicken, sirupähnlichen Masse. In Wasser löst es sich aber trotzdem nicht unmittelbar auf, sondern giebt mit demselben zunächst unter sehr starker Quellung (aber ohne Bildung deutlicher Myelinformen) eine sehr schleimige Masse, welche sich beim Stehen in eine klare Lösung und einen Niederschlag sondert, welcher sich seinerseits in viel Wasser löst. Hat man hierzu nicht allzuviel genommen, so trübt sich die geschüttelte Flüssigkeit beim ruhigen Stehen, wird aber beim Schütteln wieder klar. Beim Kochen entwickelt die Lösung einen eigentümlichen seifenähnlichen Geruch, bleibt aber sonst anscheinend unverändert. Dennoch erscheint es fraglich, ob das Jecorin durch Wasser nicht verändert wird; läfst man nämlich die klare Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt ein amorpher, gummiähnlicher Rückstand, welcher in Äther auch bei Wasserzusatz unlöslich ist. Ebenso wenig löst sich der durch Alkohol in der wässerigen Lösung erzeugte Niederschlag in Äther. Durch konzentrierte Salzlösungen (NaCl, $BaCl_2$) wird die wässerige Lösung gefällt; der NaCl-Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser wieder auf. Essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösung gleichfalls; die Niederschläge lösen sich auf Zusatz von Jecorinlösung, nicht aber im Überschusse des Metallsalzes. Diese Lösungen sind stark opalisierend und werden durch Kochen anscheinend nicht verändert; die silberhaltige wird durch etwas Ammoniak völlig klar und färbt sich dann beim Kochen prachtvoll portweinrot (durch Reduktion zu Silberoxydul?). Versetzt man die kupferhaltige Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge, so wird sie schön blau und klar und scheidet beim Kochen rotes Kupferoxydul aus; dasselbe geschieht beim Kochen einer Jecorinlösung mit Fehling'scher Lösung. Alkalische Lösungen von rotem Blutlaugensalz werden in der Hitze durch Jecorin ebenfalls reduziert. Auf Zusatz von etwas starker Natronlauge verschwindet die Opaleszenz einer Jecorinlösung sofort; kocht man hierauf, so entwickeln sich eigentümlich unangenehm riechende, alkalisch reagierende Dämpfe, und nach einigem Kochen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Seifenleim. Zersetzt man diesen mit Säuren, so entweicht etwas Schwefelwasserstoff, wie sich leicht durch Bleipapier nachweisen läfst; der auftretende Geruch ist fast genau derselbe, welchen man beim Ansäuern und Kochen von alkalischen Eiweifslösungen beobachtet. In dem salzsauren Filtrate entsteht durch Chlorbarium ein schwacher Niederschlag, vermutlich

Bariumsulfat, und Molybdänlösung zeigt Phosphorsäure an. Barytwasser fällt wässerige Jecorinlösungen sofort flockig weifs; das Filtrat wirkt auf alkalische Kupferlösung reduzierend. Auch durch Säuren wird das Jecorin leicht zersetzt.

Eine kleine Menge verdünnter Salzsäure fällt nicht, durch mehr entsteht ein Niederschlag, der auch durch ziemlich viel konzentrierte Salzsäure nicht gelöst wird; kocht man jetzt, so klärt sich die Flüssigkeit etwas, wird aber schnell wieder trübe und scheidet bei weiterem Kochen zunächst einen harzartigen Niederschlag aus, welcher sich unter Klärung der Flüssigkeit zu grofsen Klumpen zusammenballt. Versucht man diese mit Wasser auszuwaschen, so quellen sie schon auf dem Filter und noch mehr beim Eintragen in viel kochendes Wasser aufserordentlich stark auf, schrumpfen aber auf Zusatz von Säure wieder zusammen. Wird die saure Lösung mit den Klumpen weiter gekocht, so tritt neuerdings Trübung ein, und allmählich zergehen die Klumpen völlig zu feinen dunkelbraunen Tröpfchen von geschmolzener *Stearinsäure*. Dieselbe Zersetzung erleiden die Klumpen durch Kochen mit Alkalien; aus einer solchen Lösung wurde die Säure abgeschieden und dann in Barytsalz verwandelt. Dafs aber das Jecorin kein stearinsaures Salz ist oder enthält, erhellt auch daraus, dafs es sich in kaltem Salpetersäurehydrat leicht und klar löst; beim Erhitzen scheidet die Lösung aber geschmolzene Stearinsäure aus. Die von der Stearinsäure abfiltrierte Lösung enthält basische Körper, deren Natur noch näher zu ermitteln ist. Kleine Splitterchen von Jecorin scheinen beim Erhitzen in Röhrchen unverändert zu schmelzen; gröfsere schmelzen nur unter Zersetzung, wobei in stärkerer Hitze unter Aufblähen dicke, schwere, gelbliche Dämpfe entweichen, die sich teils zu einer sauren, wässerigen, teils zu einer öligen, braunen allmählich erstarrenden Flüssigkeit verdichten. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt Jecorin unter ähnlichen Erscheinungen mit hellleuchtender Flamme, wobei eine schmelzbare Asche und sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleiben.

Bei einer so kompliziert zusammengesetzten Substanz wie das Jecorin ist der Zweifel, ob dieselbe ein chemisches Individuum oder nur ein Gemenge ist, sehr berechtigt und beansprucht genaue Widerlegung. Eine solche können die wenigen mitgeteilten Versuche natürlich noch nicht in aller Strenge geben, allein immerhin haben dieselben doch keine Thatsachen kennen gelehrt, welche direkt gegen die Individualität des Jecorins sprächen. Man könnte vielleicht meinen, dafs die reduzierenden Eigenschaften der Substanz von beigemengtem Zucker herrührten, allein gegen eine solche Vermutung spricht vor allem die völlige Löslichkeit des Jecorins in Äther, in welchem Traubenzucker völlig unlöslich ist; auch müfste derselbe bei der Fällung mit Alkohol in Lösung bleiben. Dafs kein Glykogen beigemengt ist, ergiebt sich daraus, dafs das Jecorin durch Jod nicht gefärbt wird. Aus dem Verhalten des Jecorins gegen alkalische Kupferlösung läfst sich auf seine nahe Beziehung zum Glykogen oder Traubenzucker schliefsen; zur Gewifsheit wird diese Hypothese aber erst dann werden, wenn es gelungen sein wird, Zucker unter den Zersetzungsprodukten desselben aufzufinden. Dafs hier Vorsicht geboten ist, beweist das Verhalten des Chitins gegen Säuren, durch welche dieses in das reduzierende Glukosamin übergeführt wird. Wie dem aber auch sein möge, so geht aus den mitgeteilten Versuchen doch zur Evidenz hervor, dafs man künftig bei Zucker- und Gesamtkohlehydratbestimmungen in der Leber (und anscheinend auch in anderen Drüsen) auf die Anwesenheit des Jecorins wird Rücksicht nehmen müssen, und dafs es falsch ist, die ganze Menge des z. B. durch einen wässerigen Leberauszug reduzierten Kupferoxydes auf Traubenzucker oder den ganzen Phosphorgehalt des Alkoholätherextraktes auf Lecithin zu beziehen. (Journ. prakt. Chem. **33.** 425—32. Mai.)

H. Weiske, B. Schulze und **F. Flechsig**, *Kommt der Cellulose eiweifssparende Wirkung bei der Ernährung der Herbivoren zu?* In diesem zweiten Teil ihrer Untersuchungen (**83.** 385) fanden die Vff. von neuem, dafs die Beigabe von Rohfaser zu einem sehr eiweifsreichen Futter bei Herbivoren den Umsatz nicht vermindert, bez. sogar vermehrt. Sie halten sich demnach für berechtigt, in Übereinstimmung mit der bereits früher veröffentlichten vorläufigen Mitteilung die Behauptung in vollem Mafse aufrecht zu halten, dafs allen bisherigen Annahmen entgegen die Cellulose keine dem Stärkemehl und anderen verdaulichen Kohlehydraten analoge eiweifssparende Wirkung besitzt. (Zschr. Biol. **22.** 373—403.)

August Hirschler, *Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung von Fibrin.* Eine solche ist zwar nach Analogie des Auftretens von Ammoniak bei der Spaltung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure (Hlasiwetz und Habermann) und durch Barytwasser (Schützenberger) anzunehmen, allein bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Der Vf. beschreibt einen Versuch mit Rindspankreas, aus welchem sich die unzweifelhafte Thatsache ergiebt, dafs bei der Pankreasverdauung von Fibrin auch ohne Hinzutreten von Fäulnis Ammoniak gebildet wird. Quantitative Versuche ergaben, dafs das Ammoniak jedenfalls

einen erheblichen Teil der hierbei gebildeten stickstoffreichen Körper bildet. (Zschr. physiol. Chem. **10**. 302. 305. Mai [8. März] Strafsburg, physiologisch-chemisches Laboratorium.)

Kleine Mitteilungen.

Eine neue Theorie der Düngung, von LIEBSCHER. Als wichtigste theoretische Grundlage der Düngerlehre gelten bekanntlich die LIEBIG'schen Lehren und namentlich das sogenannte LIEBIG'sche Gesetz vom Minimum, nach welchem der Ertrag eines Feldes gesteigert wird durch Düngung desselben mit denjenigen Pflanzennährstoffen, die im Verhältnis zur Zusammensetzung der Ernteprodukte sich im Boden in geringster Menge finden. So richtig dies auch im allgemeinen ist, so zeigt doch die landwirtschaftliche Erfahrung, dafs die bisherige Theorie der Düngung uns bei ihrer Anwendung auf den einzelnen bestimmten Fall sehr oft im Stich läfst. Dies hat zu einer grofsen Anzahl von wenig bewiesenen Hilfshypothesen geführt, die alle zu entschuldigen bestimmt sind, weshalb hier oder da die Düngung anders eingerichtet werden müsse, als es die LIEBIG'sche Theorie eigentlich erfordert. Versuche zu einer durchgreifenden Lösung dieser Schwierigkeiten, durch allgemein brauchbare Modifikationen oder Erweiterungen jener Fundamentaltheorie, haben die letzten Jahre zu Tage gefördert in den Arbeiten von WAGNER und DRECHSLER. Hiernach werden die verschiedenen Nährstoffe von ein und derselben Pflanze nicht mit der gleichen Energie aufgesogen, und soll die eine Kulturpflanze z. B. ein stärkeres Aneignungsvermögen für Stickstoffverbindungen, die andere etwa für Phosphate besitzen. Auf gleichem Boden würde deshalb die erstere nicht dankbar sein für eine Stickstoffdüngung, wohl aber für die Zufuhr von Phosphorsäure, für die sie ein weniger starkes Aneignungsvermögen besitzt, während es bei der letzteren Pflanze umgekehrt sein würde. DRECHSLER giebt derartigen Erscheinungen dann die Deutung, dafs eine bestimmte Pflanze den einen Nährstoff aus dem Vorrate des Bodens, den anderen aus der Düngung zöge, und dafs es deshalb unsere Aufgabe sei, einerseits den Boden in LIEBIG's Sinne durch Ersatz der ihm entzogenen Nährstoffe zu düngen, damit sein Nährstoffvorrat nicht mit der Zeit erschöpft werde. Andererseits soll es aber nötig sein, die Pflanzen zu düngen, indem wir ihnen diejenigen Nährstoffe in leichtlöslicher Form darbieten, welche sie sich relativ schwierig anzueignen vermögen.

Aus den bisher bekannt gewordenen Versuchen läfst sich aber nicht nachweisen, dafs wirklich eine in der geschilderten Weise verschieden ausgebildete Aneignungsenergie existierte, und ist ihr Vorhandensein auch nach den bei der Stoffaufnahme wirksamen osmotischen Gesetzen so gut wie ausgeschlossen, wenigstens soweit die Kenntnis der faktischen Vorgänge bei der Stoffaufnahme bis jetzt reicht. Der Vortragende glaubt aber in anderer Weise die jetzt noch bestehenden Schwierigkeiten beseitigen zu können.

Aus den bisherigen Versuchen über die Ernährung der Kulturpflanzen geht hervor, dafs der zeitliche Verlauf der Stoffaufnahme bei allen einschlagenden Fragen ein Faktor von der gröfsten Bedeutung sei, da manche Pflanzen, wie z. B. die Sommergetreidearten in der Zeit vor dem Schossen, also in wenigen Wochen, den gröfsten Teil ihres gesamten Stoffbedarfes aufnehmen und später nur noch sehr wenig dazufügen, während andere gleichmäfsig während des ganzen Sommers in demselben Verhältnis Nährstoffe aufnehmen, wie sie organische Substanz produzieren. Erstere verlangen deshalb eine Düngung mit leichtlöslichen Stoffen, letztere ist eine allmähliche, aber fortwährend neue Stoffmengen darbietende, weil sich langsam zersetzende, Stallmistdüngung gedeihlicher. Die Frage nach der richtigen Zeit der Düngung und viele andere stehen, wie leicht ersichtlich, hiermit im engsten Zusammenhange. Viele Verschiedenheiten des Verhaltens unserer Kulturgewächse aber, welche darauf hinauslaufen, dafs die eine bescheidener ist als die andere in ihren Ansprüchen an die Stärke der Düngung oder den Reichtum des Bodens, finden allein in dem zeitlichen Verlaufe der Stoffaufnahme und der absoluten Gröfse des Stoffbedarfes nicht ihre Erklärung. Es ist zum vollen Verständnis aufserdem noch nötig, Rücksicht zu nehmen auf die quantitative Entwicklung des Wurzelsystems. Mit anderen Worten heifst dies, man mufs wissen, wie grofs die Arbeit der Stoffaufnahme ist, welche die einzelne Wurzel in der Zeit der Stoffaufnahme täglich zu leisten hat, damit die Pflanze normal gedeihen kann, wenn man begreifen will, wie es kommt, dafs die eine Pflanze eine reiche, eine andere aber nur eine schwache Düngung des Bodens zu ihrer normalen Entwicklung gebraucht. An einer Anzahl graphischer Darstellungen des Verlaufes der Stoffaufnahme und des Arbeitsquantums der Wurzeln verschiedener Kulturpflanzen wurde das Gesagte erläutert und die Resultate zusammengefafst in folgender Erweiterung der bisherigen Düngungstheorie:

Das Düngerbedürfnis der Kulturpflanzen ist abhängig nicht nur von dem Verhältnis zwischen dem Stoffgehalt des Bodens und der Ernte, sondern aufserdem von dem zeitlichen Verlaufe der

Stoffaufnahme und der quantitativen Ausbildung des Wurzelsystems während derselben. Währscheinlich erscheint es, dafs aufserdem noch die Wurzelausscheidungen, also auch das Lösungsvermögen der Wurzeln, verschiedener Pflanzen Verschiedenheiten aufweisen, dies zu berücksichtigen ist aber bisher noch nicht möglich. Eine ausführliche Veröffentlichung über diesen Gegenstand stellt der Referent demnächst in Aussicht. (Vortrag, gehalten in der Gesellschaft für Medizin und Naturwissenschenschaft; Landw. Post. 1886. No. 22.)

Englische Steinkohlen und Koks. Nach Hudson unterscheidet man die Kohlen in Anthracit (in Wales) mit 1,049 bis 0,92 Feuchtigkeit, 7,165 bis 5,78 gebundene Kohle, 87,504 bis 89,23 Kohlenstoff, 3,500 bis 3,65 Asche, 0,782 bis 0,42 Schwefel; Kokskohle, welche unter dem Einflusse von Wärme schmilzt, sich vorzüglich zur Glasfabrikation eignet und die besten Koks liefert, vorkommend in Northumberland, Durham, South-Wales, Derbyshire und Lancashire, von folgender mittlerer Zusammensetzung:

	Koks	Spez. Gew.	C	H	N	O	S	Asche
Durham	62,70	1,586	83,47	6,08	1,42	8,17	0,60	0,20
South-Wales	72,60	1,315	83,78	4,79	0,98	4,15	1,43	4,91
Derbyshire	59,32	1,292	79,69	4,94	1,41	10,28	1,01	2,65
Lancashire	60,22	1,273	77,90	5,32	1,30	9,53	1,44	4,88.

Nicht kokende Kohlen schmelzen nicht in der Hitze, wie die Thick-, Broock-Heathenkohlen, die Schieferkohlen Schottlands.

Mittlere Zusammensetzung:

	C	H	N	O	S	Asche
Thickkohlen	78,57	5,29	1,84	12,88	0,39	1,03
Heathenkohlen	70,41	4,69	—	12,47	0,71	2,20
Schieferkohlen	76,08	5,31	2,09	13,33	1,23	1,96.

Cannelkohle wegen hohen Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen und geringen Gehaltes an gebundener Kohle vorzüglich zur Erzeugung von Leuchtgas, selten für metallurgische Zwecke verwendet, enthaltend:

(43,70 Koks, 1,448 spez. Gew.), 53,70 flüchtige Bestandteile, 4,90 gebund. Kohle, 38,80 Asche, 1,60 Schwefel, 1,00 Wasser.

Die besten Koks für Hohofenzwecke sind Durhamkoks wegen grofser Härte und Dichtigkeit bei silberfarbigem Glanze und grofsem Widerstande gegen Druck, deshalb die grofse Leistungsfähigkeit der Clevelander Hohöfen damit, mit nur 7—8 p. c. Asche und etwa 0,75 p. c. Schwefel. Die ähnlichen Welshkoks sind aber nicht so hart und glänzend, mit bis 10 p. c. Asche und bis 1 p. c. Schwefel. Koks aus Thickkohlen eignen sich gut für Hohöfen wegen geringen Gehaltes an Asche, bis 5 p. c., und Schwefel, bis 0,5 p. c., sind aber zerbrechlich und wenig widerstandsfähig gegen Druck, deshalb nicht verwendbar in Öfen von über 50 Fuß Höhe. Gute Koks mit bis 10 p. c. Asche und 0,8 p. c. Schwefel erfolgen durch Mischen von Staffordshire-Kohlenklein mit Pech und bituminösem Kohlenklein. (Österr.-ungar. Gastechniker **5.** Nr. 12; B.- u. H.-Ztg. **45.** 161.)

Die Nickelgewinnung in Neukaledonien. Die zur Verarbeitung des Neukaledonischen Garnierits in Marseille vor einigen Jahren errichtete Hütte liegt heute still, und haben dazu besonders das unregelmäfsige Verhalten der Erzgänge, der Mangel an genügenden Transportmitteln und die ungünstigen Arbeiterverhältnisse in Neukaledonien, sowie die Überproduktion in den letzten Jahren beigetragen. Das Erz wird auf der Insel fast überall angetroffen, jedoch in abbauwürdiger Menge nur an wenigen zugänglichen Stellen, nämlich in den drei Distrikten Canala-Méré-Kuana, Thio-Port-Bouquet und Borindi. Der geringe Nickelgehalt der Gänge in ersterem deckt die Gewinnungs- und Transportkosten nicht; in Thio, 80 km weiter von dem Hafen Numea entfernt als ersterer, baute man am meisten ab, und Borindi, nur 160 km vom Meere entfernt, bildet die Reserve, indem es am reichsten ist in bezug auf Qualität und Quantität der Erze.

Nach der Tiefe zu nimmt der Gehalt der Gänge ab und verschwindet bis auf Spuren; einzelne Gänge verästeln sich sehr frühzeitig und gehen nirgends tiefer als 100—150 m. Der Abbau geschieht in Tagebau mittels Stollen, Querschlägen und durch geneigt liegende Schächte, je nach Beschaffenheit der Lagerstätten.

Der Transport der Erze erfolgt in Säcken à 30 kg, entsprechend 2—3 kg Nickel, auf Rutschbahnen, durch Pferde, Ochsen und Flufskähne, so dafs eine zwölfmalige Umladung erfolgen mufs. Die in Freiheit gesetzten Galeerensklaven, sowie die Eingeborenen sind faul und widerspenstig,

Australier arbeiten nur für den hohen Tagelohn von 10 M., und auch die Chinesen bedürfen unausgesetzter Überwachung. Das Verschmelzen der Erze geschieht in Numea in zwei Hohöfen mit Koks auf Roheisen mit 60—70 p. c. Nickel, welches granuliert nach englischen Raffinierhütten wandert, wo man große Hoffnungen auf ein zu erfindendes elektrolytisches Verfahren zur Nickelabscheidung setzt.

In den Jahren 1882—84 hat Kaledonien im ganzen 2400 t reines Nickel auf den Markt geworfen; rechnet man hierzu die nordamerikanische Produktion mit etwa 600 t, so kamen auf das Jahr 1000 t. 1884 würde die Produktion 850 000 kg Nickel entsprechen. Gegenüber den enormen Vorräten, welche sich angesammelt haben, ist aber der Schluſs zu ziehen, daſs jährlich nicht mehr als 700—800 t Nickel in der Welt verbraucht werden. Seit dem 1. April 1885 sind die Grubenarbeiten eingestellt. Der gegenwärtige Verkaufspreis von 4,80 bis 5,60 M. läſst nur einen geringen Gewinn zu. Es muſs das Streben darauf gerichtet werden, den Verbrauch an Nickel zu steigern. (Bull. de la Soc. de l'industr. minérale; B.- u. H.-Ztg. **45.** 190.)

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. Dragendorff. II. *Über das Convolvulin und Jalapin.* Bernatzik hat schon 1862 versucht, nach Einführung von Convolvulin und Jalapin in den Magen von Menschen diese Harzglycoside in den Fäces und im Harn nachzuweisen. (Wiener med. Jahrbücher. Jg. 1862 u. 1863.) Vf. bemerkt, daſs er den Harn mit negativem Erfolge untersuchte uud auch in den Fäces nur geringe Spuren der beiden Drastica wiederfinden konnte. Später (1869) haben Köhler und Zwicke versucht, die beiden Drastica nach ihrer Einführung per os aus Magen und Darm wieder abzuscheiden, was ihnen in drei Fällen gelungen ist. (Neues Jahrb. f. Pharm. **32.** 1 ff.) Im Harn und Fäces haben sie gleichfalls Convolvulin und Jalapin nicht nachgewiesen. Da namentlich Bernatzik auf diese Stoffe nach einer komplizierten Methode untersucht hatte, so erschien es wünschenswert, seine Versuche mit Anwendung einer anderen Methode zu wiederholen.

Nachdem Müller sich davon überzeugt, daſs in schwefelsäurehaltigem Wasser suspendiertes Convolvulin und Jalapin durch Petroläther nicht, durch Benzin- und Essigäther nur spurweise, reichlicher aber durch Chloroform und Amylalkohol aufgenommen werden, und daſs dies auch von der aus den betreffenden Natronsalzen freigemachten Convolvulin- und Jalapinsäure gelte, so wurde der Nachweis der beiden erstgenannten Drastika in folgender Weise versucht: die zu prüfenden Mischungen wurden mit 3—4 Raumteilen Alkohols von 96 p. c. Tr. gemischt und 24 Stunden damit maceriert. Sodann wurde filtriert, das Filtrat bis zur Verflüchtigung des Alkohols verdunstet, der eventuell mit etwas Wasser gemengte Rückstand (ohne zu filtrieren) mit Petroläther agitiert, um Fette und andere Verunreinigungen zu beseitigen, dann nach Entfernung des Petroläthers die wässerige Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt und die mit diesen erhaltenen Auszüge auf Uhrgläschen verdunstet.

Auch für die Convolvulinsäure und Jalapinsäure wurde festgestellt, daſs sie, nachdem sie aus ihrem Natronsalze durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht waren, durch Chloroform ausgeschüttelt werden können. Vom Convolvulin und Jalapin unterscheiden sich die beiden Säuren durch Löslichkeit in Wasser, welche da verwendet werden kann, wo man die gleichzeitige Anwesenheit der Drastica und der aus ihnen darstellbaren Säuren erkennen will. Speisebreimischungen, welche mit Zusätzen von resp. 0,1 g, 0,05 g, 0,025 g und 0,01 g Convolvulin- und Jalapinsäure in 100 ccm enthielten, gestatteten, nach den obigen Methoden bearbeitet, den Nachweis der ersteren auch nachdem sie einer Behandlung mit Diastase und Pepsinsalzsäure unterworfen waren. Bei Kontrollversuchen mit einer Speisebreimischung, welcher ber bezeichnete Zusatz fehlte, zeigte sich nichts, was mit den erwähnten Drasticis etc. verwechselt werden konnte. Menschen- und Katzenharn, denen auf je 100 ccm die gleichen Mengen Convolvulin- und Jalapinsäure zugemengt waren, ergaben gleiche Resultate wie der Speisebrei. Es wären demnach, falls etwa Convolvulin und Jalapin während des Durchganges durch den Körper eine Metamorphose zu Convolvulin- und Jalapinsäure erfahren hätten, diese jedenfalls im Harn nachzuweisen, falls sie durch ihn zur Ausscheidung gelangten.

Zwei Portionen Fäkalmassen einer Katze, welchen resp. 0,04 und 0,025 g Convolvulin oder Jalapin zugesetzt waren, lieferten bei der Untersuchung nach obiger Methode kein brauchbares Resultat. Hier muſste eine Modifikation eintreten, derart, daſs nach dem Abdestillieren des Alkohols aus den Auszügen, deren Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals mit Benzin ausgeschüttelt wurde. Erst dann lieſsen sich aus der wieder angesäuerten wässerigen Flüssigkeit die Drastica, resp. die aus ihnen hervorgegangenen Säuren durch Chloroform so rein isolieren, daſs sie die gewünschten Reaktionen gaben.

Auch die Bearbeitung von Blutmischungen, welche Convolvulin- oder Jalapinsäure enthielten, machte eine Modifikation des Verfahrens nötig, weil auch aus reinem Blute ein Stoff durch Chloroform gewonnen wurde, welcher in der Schwefelsäurereaktion mit den beiden Säuren übereinstimmte. Er lieſs sich dadurch beseitigen, daſs man aus den Verdunstungsrückständen der Chloroformauszüge die Convolvulin-, resp. Jalapinsäure durch absoluten Alkohol auszog, wobei

die störende Beimengung ungelöst blieb. So liefsen sich auch in je 100 ccm Blut Zusätze, welche 0,05 g, 0,025 g und 0,01 g Convolvulin oder Jalapin entsprachen, nachweisen.

Convolvulin und Jalapin unterscheiden sich bekanntlich dadurch, dafs ersteres in Äther unlöslich ist, während letzteres von dieser Flüssigkeit aufgenommen wird.

In ihren Reaktionen stimmen im übrigen die beiden Drastica untereinander überein. Es sind zahlreiche Versuche unternommen, die bisher bekannten Reaktionen derselben durch neue brauchbare zu vermehren, indessen ohne nennenswerten Erfolg. Dementsprechend mufste beim Nachweise des Convolvulins und Jalapins doch wieder vorzugsweise auf die Schwefelsäurereaktion rekurriert werden. Bekanntlich wird die Lösung der beiden Harzglykoside in konzentrierter Schwefelsäure anfangs gelblich und erst später, wenn aus der Luft eine gewisse Wassermenge angezogen worden, amaranthrot. Müller hat sich überzeugt, dafs, wenn man die Rotfärbung schnell erreichen will, dies dadurch gelingt, dafs man auf je fünf Tropfen angewandten Schwefelsäurehydrates einen Tropfen Wasser hinzufügt. Aber unter diesen Umständen war die Reaktion nur von kurzer Dauer, und deshalb blieb man bei dem älteren Verfahren.

Wo man sicher ist, dafs keine Phenolschwefelsäure und keine Gallensäuren vorhanden, kann man zum Nachweise der beiden Drastica auch den Umstand verwerten, dafs sie in Mischung mit etwas Zuckerpulver und konzentrierter Schwefelsäure bald dunkelrosenrote Färbung veranlassen. Leider aber ist in den meisten Fällen, wo Organe auf sie zu untersuchen sind, mit der Anwesenheit der oben erwähnten Substanzen zu rechnen.

Auch die Convolvulinsäure und Jalapinsäure teilen diese Reaktion.

Bei verschiedenen Tierversuchen mit Katzen, bei welchen 0,5 g Convolvulin oder Jalapin den Tieren per os beigebracht wurde, wurde stets mit negativem Erfolge im Harn und in den Fäces auf die Drastica, resp. deren nächste Zersetzungsprodukte untersucht. Es erfährt also das ihnen beigebrachte Drasticum eine ziemlich tief gehende Zersetzung im Körper. Als Tiere, welche 0,5 g Convolvulin oder Jalapin per os erhalten hatten, ca. vier Stunden darauf getötet wurden, fanden sich Convolvulin und Jalapin meistens deutlich nachweisbar im Magen, Jejunum, Ileum und Blut, schwächer reagierend im Duodenum und Dickdarm, sehr schwach erkennbar im Herzen, den Lungen und der Milz, aber nicht in den Fäces, den Nieren und im Inhalte der Harnblase. In einigen Fällen, wenn eine raschere Fortbewegung im Darme erfolgt war, konnten nach vier bis fünf Stunden im Magen und Duodenum nur sehr geringe Mengen, in Jejunum auch diese kaum aufgefunden werden.

Nach Ablauf von fünf Stunden war bei Katzen überhaupt in allen Organen nur eine sehr schwache, resp. keine Reaktion der Drastica zu erlangen.

Da die aus dem Blute abgeschiedene Masse in Wasser schwerlöslich, in abs. Alkohol leichter löslich war, so ist anzunehmen, dafs es sich um Convolvulin, resp. Jalapin oder Convolvulinol und Jalapinol und nicht um Convolvulin-, resp. Jalapinsäure gehandelt hat. Damit soll nicht gesagt sein, dafs Vf. eine Umwandlung eines Teiles des Convolvulins und Jalapins in diese Säure leugnet. Er hält eine solche, unter Einflufs der Galle erfolgende Umwandlung und eine Resorption in Form der Säuren, namentlich vom Duodenum und vielleicht auch Dickdarm aus, sogar für wahrscheinlich, aber dann mufs die resorbierte Substanz in der Blutbahn wohl auch sehr schnell weiter zersetzt werden. Nur die kleinen Mengen von Convolvulin und Jalapin, welche unzersetzt in das Blut übergehen, scheinen sich hier etwas länger zu halten. (Pharm. Ztschr. Rfsl. **25**. 305—9.)

Die Verdaulichkeit des Weizenkornes, von Kirchner. Der Ingenieur Uhlhorn hat ein neues Mahlverfahren erfunden, dessen Vorteile darin bestehen, dafs die unverdauliche Samenschale vom Korne getrennt, dagegen die wertvolle Kleberschicht, welche unmittelbar unter der Schale liegt, dem Mehle und somit der menschlichen Nahrung erhalten bleibt. Bei dem früheren und jetzt wohl noch in den meisten Fällen üblichen Verfahren wird beim Mahlen zugleich mit der Samenschale auch das Eiweifs entfernt, beide Körper zusammen bilden die Kleie, während auf der anderen Seite das fast nur aus Stärkemehl bestehende, dagegen wenig Eiweifs enthaltende Korn zurückbleibt.

Die Folge dieses Verfahrens ist die, dafs das aus Mehl hergestellte Brot nur wenig Eiweifs besitzt, aber auch infolge der Abwesenheit der Samenschale leicht verdaulich ist, während das aus geschrotenem Korne hergestellte Brot, in welchem sich allerdings die ganze Menge des Klebers, aber auch die unverdauliche Samenschale befindet, infolge der Anwesenheit der letzteren im hohen Grade unverdaulich ist. Durch die Uhlhorn'sche Methode des Mahlens werden diese Übelstände beseitigt und dadurch der Nährwert des Kornes für den Menschen bedeutend erhöht.

Die Richtigkeit dieser Ansicht hat allerdings zur Voraussetzung, dafs thatsächlich die Kleberschicht des Weizens und Roggens, wenn dieselbe von der Samenschale befreit, vollkommen oder wenigstens zum gröfsten Teile verdaulich, die mangelhafte Ausnutzung dieses Stoffes im Schrotbrote seine Ursache lediglich in der Gegenwart der Samenschale, nicht aber in der Beschaffenheit des Klebers selbst zu suchen ist.

Dies scheint jedoch nach Versuchen eines Franzosen, Aimé Girard, nicht völlig der Fall zu sein. Derselbe ermittelte nämlich sowohl die chemische Zusammensetzung der einzelnen Teile des Weizenkornes, als er auch deren Verdaulichkeit in Form von Brot seitens des menschlichen Organismus prüfte. Girard fand, daſs die Hülle des Weizenkornes, d. h. die Samenschale mit der Kleberschicht, für den menschlichen Verdauungsapparat fast vollständig wertlos ist, nicht allein direkt wegen ihrer Unverdaulichkeit, sondern auch wegen ihres Gehaltes an Cerealin, einem die Verdauung beeinträchtigenden, dem Magen direkt schädlichen Fermente.

Das Gleiche ist der Fall in Beziehung auf den Keim, welcher bekanntlich in jedem Samenkorne enthalten ist. Der Keim des Weizenkornes besitzt allerdings mehr assimilierbare Eiweiſsstoffe, als die Hülle, ist aber trotzdem für die menschliche Ernährung ungeeignet, weil derselbe groſse Mengen Cerealin und auſserdem ein leicht sich zersetzendes Öl enthält. Letzteres verbreitet sich nach dem Mahlen sehr schnell durch die ganze Mehlmasse und beschleunigt das Verderben derselben.

Es ist also durch das Mahlen möglichst die Hülle und der Keim zu entfernen, da der scheinbar damit verbundene Verlust an Nährstoffen nur ein äuſserst geringer ist. So fand Girard, daſs von den im Weizenkorne überhaupt enthaltenen 13 p. c. Eiweiſsstoffen nur 1 p. c., also der dreizehnte Teil, verdaulich ist, daſs jedoch selbst dieser geringe Anteil nur einen unbedeutenden Nährwert besitzen muſs, weil derselbe teilweise in Wasser löslich ist. Man soll demnach, so meint Girard, für den menschlichen Verzehr nur den inneren Kern verwerten, dagegen die Hülle mit der Kleberschicht, sowie den Keim an die Tiere verfüttern, womit für die menschliche Ernährung kein Verlust, sondern durch die Bildung von Fleisch bei den Tieren ein Gewinn entstehen würde.

Aus dem Gesagten geht hervor, daſs die Frage über den Nährwert der einzelnen Teile des Brotkornes und damit über das zweckmäſsigste Mahlverfahren noch keineswegs abgeschlossen ist, daſs es noch einer Reihe von Untersuchungen bedarf, um die auch für den Landwirt wichtige Frage zu entscheiden, welche Teile des Kornes, resp. in welcher Form dieselben gewonnen werden müssen, um den höchsten Nutzungswert für Menschen und Tiere abzugeben. (Landw. Post 1886. 78.)

Die Gewinnung des Klebers bei der Weizenstärkefabrikation, von F. Rehwald. Man knetet das Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teige und teilt denselben in 1 kg schwere Stücke, um diese auszuwaschen. Zu diesem Zwecke steht auf einer flachen kreisrunden Blechscheibe von 1 m Durchmesser in Form der Mantelfläche eines Cylinders ein sehr engmaschiges, aus dünnem Messingdrahte angefertigtes Netz; in diesem Cylinder ist eine Rührvorrichtung angebracht, und steht die ganze Vorrichtung in einem Holzbottich, dessen Durchmesser 120 cm beträgt.

Dieser Bottich hat in 28 cm Höhe über dem Boden eine Abfluſsöffnung; über der ganzen Vorrichtung ist ein Rohr angebracht, aus welchem beständig ein Wasserstrahl in das innere Gefäſs flieſst. Dieser Holzbottich und mit ihm das aus Drahtnetz gefertigte Gefäſs wird etwa 25 cm hoch mit Wasser gefüllt, das Rührwerk langsam in Bewegung gesetzt und Stücke von Weizenmehlteig eingeworfen. Durch die Bewegung des Rührwerkes werden die Teigstücke in dem Wasser herumgewälzt und gleichzeitig Stärkemehl ausgeschlämmt. Das Wasser färbt sich sehr bald milchig, und infolge des beständigen Zuflusses von Wasser flieſst endlich die Flüssigkeit durch die an der Seite des Holzbottichs angebrachte Öffnung aus. Man trägt allmählich so lange Teigstücke ein, als dies noch angeht, ohne daſs durch die immer zäher werdende Masse der Gang des Rührwerkes über die Maſsen erschwert wird, und setzt nach dem Eintragen des letzten Postens des Teiges das Rühren bei beständigem Wasserzuflusse so lange fort, bis die Flüssigkeit anfängt, ihre weiſse Farbe zu verlieren und bläulich wird. Letzteres ist ein Beweis dafür, daſs fast alles Stärkemehl aus dem Teige fortgewaschen ist, und wird nunmehr der Wasserzufluſs abgesperrt und das Rührwerk abgestellt.

Die aus dem Holzbottiche ablaufende milchartige Flüssigkeit läſst man zuerst durch ein feines Haarsieb flieſsen, welches die Kleberteile zurückhält, und leitet sie dann durch Rinnen, in denen sich der gröſste Teil der Rohstärke ablagert. Da auch aus langen Rinnen noch immer eine durch Stärkemehl getrübte Flüssigkeit abläuft, so sammelt man dieselbe in einer Cysterne, in welcher sie sich durch Abscheidung des Stärkemehles klärt und schlieſslich von diesem abgezogen wird. Das gesammte, aus dem Mehlteige gewonnene Stärkemehl wird durch neuerliches Schlämmen gereinigt und in der allgemein üblichen Weise zu Stengeln verarbeitet und diese getrocknet.

Man sammelt den aus dem Abschlämmgefäſse genommenen Kleber, welcher in dem stark wasserhaltigen Zustande eine dickbreiige Masse bildet, auf einem ausgespannten Leinentuche und läſst ihn auf demselben so lange liegen, als noch Wasser von ihm abtropft. Der etwas fester gewordene Kleber wird dann gewogen, auf einer Tischplatte ausgebreitet und mit 5 p. c. seines Gewichtes mit Salz bestreut. Die plastische Klebermasse wird in einen Blechcylinder gefüllt,

welcher 1 m Länge und 20 cm Durchmesser besitzt, und in welchem ein hölzerner Kolben genau eingepaßt ist. Nach vorn läuft dieser Cylinder in einen Ansatz aus, welcher mit einer Anzahl enger Löcher versehen ist. Diese Löcher liegen in einer Ebene, sind kreisrund, haben 1 mm Durchmesser und stehen voneinander um 5 mm ab.

Der Blechcylinder wird, nachdem er mit Kleber gefüllt ist, horizontal auf ein passendes Gestell gelegt, der Kolben eingesetzt und langsam in den Cylinder gedrückt, nachdem man vor die oben erwähnten Öffnungen ein leicht mit Mehl bestaubtes, glatt gehobeltes Brett gelegt hat. Infolge des Druckes wird der Kleber aus den Öffnungen in Form dünner Fäden herausgepreßt. Sobald ein Brett mit Fäden bedeckt ist, bringt man es in die Trockenstube und beläßt es in derselben so lange, bis die elastischen Fäden zu Massen eingetrocknet sind; sie sind dann so spröde geworden, daß sie schon bei leiser Berührung in Stücke brechen und sich leicht in Mehl verwandeln lassen, welches vorteilhaft mit Kartoffeln und dergleichen als Nahrungsmittel dient. Oder man mischt den noch nassen Kleber mit 3 Tln. Stärke, macht den sich ergebenden Teig durch längere Zeit andauerndes Kneten bildsam und formt ihn in der angegebenen Weise zu Fäden, welche getrocknet werden.

Mit etwas Fett und warmem Wasser bereitet, liefert die Masse eine billige und sehr kräftige Speise, kann aber auch als Zuthat zu Gemüse oder Fleisch verwendet werden. (Ztschr. für landw. Gewerbe; WAGNER'S Jahresber. **30.** 738.)

Inhalt: Adrian, Piliganin 578. — Armstrong, H. E., Einwirkung von Metallen auf Säuren 567. — Arnaud, A., Cholesterin in der Mohrrübe 574. — Berthelot und André, Bildung der Nitrate in den Pflanzen 582. — Berthelot u. Vieille, Verbrennungswärme fester Kohlenwasserstoffe 562; Verbrennungswärme der Zuckerarten 564. — Beyer, C., α-γ-Dimethylchinolin 578. — Bourbouze, Aluminiumlegierung 572. — Brierley, J. F., Neue Vanadinverbindungen 572. — Cavazzi, A., Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Goldchlorid 569. — Dafert, F. W., Stärkegruppe 574. — Divers, E., u. T. Nakamura, Neuer Kohlenwasserstoff aus japanischem Petroleum 573. — Dragendorff, G., Gerichtliche Chemie (Convolvulin und Jalapin) 589. — Drechsel, E., Schwefelhaltiger Bestandteil der Leber 585. — Engel, R., Verbindungen des Zinkchlorids mit Chlorwasserstoff 568; Verbindung des Zinkchlorids mit Wasser 569. — Gautier, A., Leukomaïne 578. — Gibbs, W., Zusammengesetzte anorganische Säuren 571. — Goldschmiedt, H., Ist im Parotidenspeichel ein Ferment? 580. — Heckel, E., und Fr. Schlagdenhauffen, Cholesterin in Fettkörpern 574. — Heffter, A., Ausscheidung des Schwefels im Harn 582. — Hirschler, A., Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung 586; Einfluſs der Kohlehydrate auf die Eiweiſsfäulnis 581. — Hudson, Englische Steinkohlen und Koks 588. — Japp, F. R., und W. Wynne, Einw. von Aldehyden auf Benzil 577. — Joannis, Schwarzes Kupferoxyd 570. — Kirchner, Verdaulichkeit d. Weizenkornes 560. — Lampert, Fr., Derivate des Trichlorparamidophenols 577. — Langlois, M., Berechnung der Zusammensetzung der Dämpfe 564. — Liborius, P., Sauerstoffbedürfnis der Bakterien 579. — Liebscher, Neue Theorie der Düngung 587. — Luginin, W., Verbrennungswärme der Fettsäuren 566. — Michaelis, A., und U. Paetow, Benzylarsenverbindungen 577. — Michaelis, A., und A. Reese, Aromatische Antimonverbindungen 577. — Miller, N., Gärungsvorgänge im Verdauungskanale 580. — Morax, V., Bestimmung der Darmfäulnis 581. — Müller-Erzbach, W., Wasserhaltige Salze 562. — Nickelgewinnung in Neukaledonien 588. — Raschig, F., Knallsilber 570. — Rehwald, F., Die Gewinn. des Klebers bei der Weizenstärkefabrik. 591. — Salkowski, E., Entstehung der arom. Subst. im Tierkörper 584. — Tivoli, D., Verbindung von Platin mit Arsen 570. — Van der Plaats, J. D., Berechnung von Atomgewichten 561; Brom und Bromwasserstoffsäure 567. — Weiske, H., u. B. Schulze u. F. Flechsig, Kommt der Cellulose eiweiſssparende Wirkung zu? 586. — Wislicenus, W., Einwirkung von Cyankalium auf Lactone 573. — Zimmermann, Cl., Atomgewicht des Kobalts und Nickels 569; Untersuch. über das Uran 569.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 32. Chemisches Central-Blatt. 11. August 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

F. Isambert, *Einwirkung von Bleioxyd auf Chlorammonium.* Im vorigen Jahre (85. 323) hat der Vf. neue Versuche über die Entwicklung des Ammoniakgases und besonders über die Einwirkung des wasserfreien Bleioxydes mitgeteilt. Das Gemenge giebt im Barometervakuum Ammoniak, aber die Spannung desselben scheint bei gegebener Temperatur ein Maximum zu besitzen, welches mit der Temperatur steigt. Es schien von Interesse, diese Reaktion genau zu studieren, denn da Bleichlorid kein Ammoniakgas absorbiert, so würde man hier eine chemische Reaktion haben, welche durch den Druck des entwickelten Gases begrenzt wird, welche den Sinn ändern müſste, wenn der Druck des Gases infolge von Temperaturänderungen das Maximum überschritte.

Zu den Versuchen diente ein Manometer mit freier Luft, dessen einer Arm durch eine seitliche Röhre mit einem Ballon verbunden war, der das Gemenge von Bleioxyd und Chlorammonium enthielt. Dieser Arm des Manometers war mit einem Glashahne versehen, welcher gestattete, im Ballon und im Manometer ein Vakuum zu erzeugen. Bei geschlossenem Hahne entwickelte sich das Gas in einem begrenzten Raume, und die Niveaudifferenz des Quecksilbers in beiden Manometerschenkeln gestattete, den Druck des entwickelten Gases zu berechnen.

Da die Gegenwart von Wasser für die umgekehrte Reaktion, durch welche Chlorammonium regeneriert wird:

$$PbCl + NH_3 + HO = PbO + NH_3HCl$$

nötig ist, so ist es von Wichtigkeit, daſs der ganze Apparat bei gleicher Temperatur erhalten werden kann. Seine Dimensionen waren solche, daſs er sich ganz und gar in einem d'Arsonval'schen Thermostat unterbringen lieſs, welcher vorn mit einer Glasscheibe geschlossen war.

Der Apparat hielt das Vakuum so gut, daſs Messungen, die nach 14 Tagen ausgeführt wurden, noch hinreichend gut mit den zuerst gemachten übereinstimmten. Der Vf. hat auf diese Weise konstatiert, daſs das durch die Einwirkung von Bleioxyd auf Chlorammonium entwickelte Gas nach einigen Stunden eine Maximalspannung annimmt, welche bei unveränderter Temperatur konstant bleibt; dieses Maximum nimmt mit der Temperatur rasch zu. Sinkt die Temperatur von T auf t, so nimmt die Spannung gleichfalls ab und erlangt wieder den Wert, welcher der Temperatur t entspricht. Wenn man während der Dauer des Versuches den Apparat evakuiert oder eine neue Menge Bleioxyd und Chlorammonium hineinbringt, so wurden bei einer bestimmten Temperatur keine Differenzen in der Spannung des Gases gefunden, sobald das Gleichgewicht wieder erreicht war. Die Einwirkung des Bleioxydes auf das Chlorammonium, wobei Wärme absorbiert wird, ist also wie eine gewöhnliche Dissociationsspannung durch den Druck des entwickelten Gases begrenzt.

Man muſs bei diesen Versuchen das Bleioxyd glühen, um ihm die Kohlensäure, welche es langsam in Berührung mit Luft absorbiert hat, zu entziehen und so die Bildung von

Ammoniumcarbonat zu vermeiden, weil sonst die beobachteten Drucke zu hoch ausfallen würden.

In der folgenden Tabelle sind einige Resultate angeführt. Die Zahlen, welche den benachbarten Temperaturen entsprechen, sind oft in Zwischenräumen von mehreren Tagen erhalten. Die Rubrik I. giebt die Temperaturen, II. die Gesamtspannungen des Ammoniaks und Wasserdampfes, III. den Druck, welchen man erhält, wenn man von den Zahlen der Kolumne II. die den Temperaturen entsprechenden Wasserdampfspannungen abzieht:

I.	II.	III.	I.	II.	III.
[illegible]	mm	mm	°	mm	mm
17,5	296	281	36,3	599	554
22	346	326,3	39,5	675	621,5
24,2	377	355	42	763	672
27	420	393,5	45,9	839	764
29,7	469	438	48,9	926	839
32,1	514,5	479			

Man sieht, dafs die Maximalspannung dem Atmosphärendrucke bei 42° gleich wird, während die partielle Spannung nach Abzug des Wasserdampfes diesen Wert etwa bei 46° erreicht.

Die Reaktion des Bleioxydes auf das Chlorammonium, wobei Wärme entwickelt wird, ist also durchaus mit einem Dissociationsvorgange zu vergleichen und unterliegt den Gesetzen der Dissociation. (C. r. **102**. 1313—1315. [7.*] Juni.)

F. **Isambert**, *Über das Phosphorpentasulfid.* Eine Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff trübt sich im Sonnenlichte nach einiger Zeit unter Abscheidung eines gelblichweifsen Pulvers, welches zuletzt im Laufe eines Jahres sich teilweise in eine krystallinische Masse umwandelt. Die Analyse ergab die Formel PS_5. (C. r. **102**. 1386 bis 1388. [15.*] Juni.)

L. **Troost** und L. **Ouvrard**, *Über einige Doppelphosphate des Thors, resp. Zirkons und Kaliums.* Metaphosphate, $KO.8ThO.3PO_5$ (Th = 58,1) oder $KO.4Th'O_2.3PO_5$ (Th' = 116,2) und $KO.4ZrO_2.3PO_5$. — Pyrophosphate, $KO.2ThO.PO_5$ (Th = 58,1) oder $KO.Th'O_2.PO_5$ (Th' = 116,2) und $KO.ZrO_2.PO_5$. — Orthophosphat, $3KO.3ThO.2PO_5$ (Th = 58,1) oder $6KO.3Th'O_2.4PO_5$ (Th' = 116,2.) (C. r. **102**. 1422—27. [21.*] Juni.)

Martinon, *Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die Oxyde des Chroms.* 1. Auf *Chromsäure.* Wenn man Wasserstoffsuperoxyd mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure zusammenbringt, so entsteht die charakteristische blaue Färbung, welche man bekanntlich der Bildung von Überchromsäure zuschreibt. Hierauf verschwindet die Färbung allmählich, und in der Lösung bleibt ein Salz des Chromsesquioxydes, während zugleich Sauerstoff entwickelt wird. Untersucht man diese Reaktion genau, so findet man, dafs sie zwischen 2 Mol. Chromsäure und 4 Mol. Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung stattfindet:

$$2CrO_3 + 4H_2O_2 + 3H_2SO_4 = (Cr_2O_3.3SO_3) + O_7 + 7H_2O.$$

Es läfst sich ferner durch Anwendung titrierter Lösungen von Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd konstatieren, dafs das Maximum der Färbung eintritt, wenn man 2 Mol. Chromsäure und 4 Mol. Wasserstoffsuperoxyd aufeinander einwirken läfst. Die Überchromsäure würde also ein Additionsprodukt von Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd sein und die Formel $Cr_2O_7H_4$ haben. Dieses Additionsprodukt ist bei Gegenwart von Säuren blau und in neutraler Lösung schmutzigrot. Wenn man eine ätherische Lösung des blauen Körpers mit schwach alkalischem Wasser schüttelt, so entfärbt sich der Äther, und das Wasser nimmt eine rötliche Färbung an, welche alsbald verschwindet. Setzt man zu reiner Chromsäure oder zu Kaliumdichromat reines Wasserstoffsuperoxyd, so tritt die schmutzigrote Färbung sogleich ein und verschwindet sodann unter Sauerstoffentwicklung und Regenerierung von Chromsäure rasch. In saurer Lösung zersetzt sich das Additionsprodukt $Cr_2O_7H_4$ langsam in Sesquioxydsalz und Sauerstoff. In neutraler und besonders in alkalischer Lösung ist die Zersetzung unter Bildung von Chromsäure oder Chromat rascher.

2. Auf *Chromdioxyd.* Läfst man Wasserstoffsuperoxyd auf Chromdioxyd (nach dem

Verfahren von SCHWEITZER dargestellt) einwirken, so reagieren beide in alkalischer Lösung nach der Gleichung:

$$CrO_2 + 2KOH + H_2O_2 = CrO_3K_2O + 2H_2O,$$

wobei also ein Chromat ohne Sauerstoffentwicklung entsteht. In neutraler Lösung ist die Reaktion aufserordentlich langsam; nach längerer Zeit entsteht etwas Chromsäure, in saurer Lösung endlich bildet sich ein Sesquioxydsalz unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$6CrO_2 + 4H_2O_2 + 9H_2SO_4 = 3(Cr_2O_3.3SO_3) + O_7 + 13H_2O.$$

Hierbei bildet sich zuerst das blaue Additionsprodukt $Cr_2O_7H_4$, welches man sehr deutlich wahrnehmen kann, wenn man mit verdünnter Lösung bei Gegenwart von Äther arbeitet. Das Chromdioxyd verhält sich also dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber genau so, wie ein Chromat des Sesquioxydes $Cr_2O_3.CrO_3$.

3. Auf *Chromsesquioxyd.* In neutraler und saurer Flüssigkeit erfolgt keine Reaktion, in alkalischer bildet sich sofort ein Chromat. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um die Chromsalze zu unterscheiden. Man erhält selbst mit sehr verdünnten Lösungen von Sesquioxydsalzen, und besonders bei gelindem Erwärmen, sehr gute Resultate, welche für die qualitative Analyse benutzt werden können. (Bull. Paris **45**. 862—64. 20. Juni.)

Coloriano, *Über ein basisches Kupferarseniat.* FRIEDEL hat den Vf. veranlafst, die Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Kupfer im geschlossenen Rohre bei hoher Temperatur zu studieren. Er selbst hatte bereits mit SARASIN auf diesem Wege ein in Prismen krystallisiertes Kupferarseniat erhalten, welches mit Krystallen von arseniger Säure und metallischem Kupfer gemischt war. Der Vf. hat die Bedingungen für die Bildung dieses Körpers aufgesucht und denselben stets sehr gut krystallisiert erhalten, sei es in dünnen Blättchen, sei es in isolierten oder in Gruppen vereinigten Prismen. Er wendete 2 g metallisches Kupfer und 32 ccm einer Lösung an, welche 4,5 g Arsensäure enthielt, und erhitzte das Ganze auf 180—200°.

Nach sechsstündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit blau, und krystallinische Blättchen von metallischem Kupfer schwammen darin herum; nach sechs weiteren Stunden sah man Krystalle auftreten, aber erst nach 18 stündigem Erhitzen wurde die Krystallisation etwas reichlicher, und es schied sich keine arsenige Säure mehr ab. Läfst man die Röhren zu lange liegen, ohne sie zu entleeren, so krystallisiert diese Säure aus und setzt sich ab; die Krystalle sind immer mit metallischem, nicht angegriffenem Kupfer gemischt, doch lassen sie sich in allen Fällen leicht davon trennen. Bei niedriger Temperatur, etwa 140°, ist die Einwirkung viel langsamer, denn nach 18 stündigem Erhitzen sieht man kaum ein krystallinisches Pulver; bei hoher Temperatur ist der Angriff rascher, aber die Krystalle sind weniger schön und mit beträchtlichen Mengen arseniger Säure gemischt. Das entstandene Salz wurde analysiert und ergab die Formel $As_2O_5.3CuO$. (Bull. Paris **45**. 707—9. 5. Juni.)

Coloriano, *Untersuchungen über einige krystallisierte Arseniate.* BERZELIUS erhielt bei Einwirkung von Arsensäure auf Zink ein im tesseralen Systeme krystallisierendes Salz. FISCHER erhielt nur eine Gallerte. Der Vf. behandelte metallisches Zink mit einem Überschusse von Arsensäure; es entwickelte sich Wasserstoff und Arsenwasserstoff unter Bildung eines Absatzes von festem Arsenhydrür. Das Produkt der Reaktion wurde filtriert und die filtrierte Lösung mit siedendem Wasser digeriert. Man sah eine weifse Gallerte sich abscheiden, welche durch Einwirkung von Wasser krystallinisch ward und sich absetzte. Durch Erneuerung des Wassers beim Sieden wurde nach kurzer Zeit die Gallerte vollständig in eine krystallisierte homogene Masse umgewandelt. Diese besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung:

$$AsO_4{<}^{Zn}_{H} + H_2O \quad \text{oder} \quad As_2O_5.2ZnO.3H_2O.$$

Die Krystalle gehören dem ortho- oder klinorhombischen Systeme an. Dieselben wurden schon von DEBRAY erhalten, als dieser den durch Fällung von Zinksulfat mit arsensaurem Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit Wasser digerierte. Andererseits gewann auch DEMEL dieselbe Verbindung durch Eindampfen der Flüssigkeit, welche durch Digestion von Zinkcarbonat mit Arsensäure entsteht. DEMEL giebt an, dafs die Verbindung, wenn sie mit ihrem vier- oder fünffachen Gewichte kalten oder warmen Wassers behandelt wird, sich unter Verlust von Arsensäure zersetzt und eine Verbindung von der Formel:

$$(As_2O_5)_3.5ZnO.5H_2O$$

giebt. Der Vf. hat die Einwirkung des Wassers auf das obige, von ihm erhaltene Salz, welches dieselbe Zusammensetzung hat, als das von Demel dargestellte, untersucht; er hat 3 g des Körpers in 1 l Wasser gebracht und konnte nach drei Tagen noch nicht die Bildung der angegebenen Verbindung beobachten, sondern nur konstatieren, dafs das Wasser etwas sauer geworden war. Durch Einwirkung von siedendem Wasser erhielt er ein ganz anderes Salz als Demel. Auf 4 g Salz mufste er 4 l Wasser anwenden, um durch Sieden die vollständige Umwandlung des ersten zu bewirken. Auch mufste das Wasser mehrmals erneuert werden. Nach 24 stündiger Digestion wurde ein homogener Körper erhalten, welcher in Prismen krystallisierte und bei der Analyse die Formel:

$$AsO_4{<}^{Zn}_{ZnOH} \quad \text{oder} \quad As_2O_5.4ZnO.H_2O$$

ergab. Die Einwirkung der Arsensäure auf das Manganocarbonat ist bis jetzt noch nicht studiert worden. Die Flüssigkeit, welche durch Digestion von 4 g Carbonat mit 60 ccm einer Lösung, welche 12 g Arsensäure enthält, entsteht, wurde mit siedendem Wasser digeriert; sobald das Sieden beginnt, scheidet sich am Boden des Gefäfses eine Rosagallerte aus, welche sich sehr rasch in eine vollkommen krystallinische und homogene Masse umwandelt. Die Zusammensetzung ist:

$$AsO_4{<}^{Mn}_{H} + H_2O \quad \text{oder} \quad As_2O_5.2MnO.3H_2O.$$

Durch längere Einwirkung von siedendem Wasser entsteht daraus das Salz $(As_2O_5)_2.5MnO.5H_2O$. Erhitzt man aber das erste Salz mit Wasser im geschlossenen Rohre, so entsteht die Verbindung $(As_2O_5)_2.5MnO.2H_2O$.

Debray digerierte die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Arsensäure auf Kupfercarbonat entsteht, mit Wasser von 70° und erhielt das Salz $AsO_4{<}^{Cu}_{H} + H_2O$. Dasselbe Salz entsteht, wenn man jene Flüssigkeit einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst. Wird dieses Salz mit siedendem Wasser behandelt, so geht es nach kurzer Zeit in olivengrüne Oktaeder von der Zusammensetzung:

$$AsO_4{<}^{Cu}_{CuOH} \quad \text{oder} \quad As_2O_5.4CuO.H_2O$$

über. (Bull. Paris **45**. 709—14.)

4. Organische Chemie.

L. Henry, *Über das Malondinitril*, CN—CH_2—CN. Der Malonsäure, CO(OH)—CH_2—CO(OH), entsprechen zwei Nitrile: a. ein saures Nitril, CN—CH_2—CO(OH), und ein Dinitril, CN—CH_2—CN. Nur das erste derselben ist bekannt, es ist die *Cyanessigsäure*.

Bei den Untersuchungen des Vf's. über die Flüchtigkeit der normalen Verbindungen $\equiv$C—$(CH_2)_n$—C$\equiv$ spielt das zweite, das eigentliche Malonnitril, ein höheres Homologes des Cyans CN—CN eine bedeutende Rolle und beansprucht ein besonderes Interesse. Der Vf. hat sich deshalb mit der Synthese desselben beschäftigt, welche ihm auch durch Deshydratation des Cyanacetamids, CN—CH_2—CO(NH_2), mittels Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, gelungen ist. Das Malonamid, CO(NH_2)—CH_2—CO(NH_2), liefert gleichfalls das Dinitril, aber in geringer Menge. Da es erst gegen 170° schmilzt, so unterliegt es der Einwirkung der Wärme früher, als der des Phosphorsäureanhydrids.

Der Vf. wird das hierbei entstehende Produkt noch besprechen.

Das Cyanacetamid, CN—CH_2—CO(NH_2), welches man leicht aus Cyanessigäther, CN—CH_2—CO(OC_2H_5), darstellen kann, ist dem Malonamid nicht nur wegen seines niedrigen Schmelzpunktes (118°), sondern auch deshalb vorzuziehen, weil es bereits einen Nitrilkern, CN, besitzt. Seine Deshydratation ist infolgedessen viel leichter. Man erhitzt in einer mit Kühler versehenen Retorte ein inniges Gemenge von gleichen Molekülen Cyanacetamid und Phosphorsäureanhydrid. Nach dem Schmelzen färbt sich die Masse braun, bläht sich aufserordentlich auf, und zu gleicher Zeit destilliert eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche bald erstarrt; dies ist das Malonnitril. Das Produkt ist sehr rein, aber die Ausbeute im Vergleiche mit anderen Darstellungsmethoden dieser Art wenig vorteilhaft. Der Vf. hat nie mehr als 25 p. c. der theoretischen Menge erhalten können. Der Rückstand von der Destillation ist keine Kohle, sondern eine schwammige, sehr leichte Masse von bräunlicher Farbe, welche von Schwefelsäure zu einer lebhaft dunkelrot gefärbten Flüssigkeit gelöst wird.

Das Malonnitril ist ein fester, weifser, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkte 29—30° und erstarrt zu einer glasigen, aus feinen Dendriten bestehenden Masse, wie das homologe Succinnitril, $CN-(CH_2)_2-CN$; doch von etwas mehr krystallinischem Äufsern, wie das letztere. Es destilliert bei gewöhnlichem Drucke bei 218—219°; wahrscheinlich polymerisiert es sich durch längere Einwirkung der Wärme, denn gegen das Ende der Destillation beobachtet man ein beträchtliches Aufblähen, und zuletzt bleibt eine schwammige Masse zurück, welche in Schwefelsäure, wie oben erwähnt, gelöst wird. Dies ist vielleicht die Ursache der geringen Ausbeute. Die Dampfdichte wurde im HOFMANN'schen Apparate bei 185° gleich 2,33 gefunden (ber. 2,28).

Man erkennt hieraus, dafs der eben beschriebene Körper in der That das Malonnitril und nicht ein Polymeres desselben ist. Sein Siedepunkt stimmt übrigens mit dem überein, welcher ihm nach Analogie der bereits bekannten Verbindungen mit C_3 zukommt:

$OC-OC_2H_5$ Siedep. 196° $\vert$ CH_2 $\vert$ $OC-OC_2H_5$	CN Siedep. 208° $\vert$ CH_2 $\vert$ $OC-OC_2H_5$	CN Siedep. 219° $\vert$ CH_2 $\vert$ CN
Differ. +12°		Differ. +11°
CH_3 Siedep. gegen −20° $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_3	CN Siedep. +98° $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_3	CN Siedep. 219° $\vert$ CH_2 $\vert$ CN
Differ. 118°		Differ. 121°.

Das Malonnitril ist geruchlos, auf der Zunge schmilzt es unter Kälteerzeugung. In Alkohol und Äther löst es sich leicht, ebenso in Wasser, aber weniger leicht. Es brennt mit einer an den Rändern purpur gefärbten Flamme, wie die Nitrile im allgemeinen. Durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure wird es rasch gelöst; nach einiger Zeit erhitzt sich die Masse lebhaft und scheidet rasch eine reichliche Krystallisation von Chlorammonium aus. Durch Erschöpfen der Flüssigkeit mit kaltem Äther läfst sich daraus leicht Malonsäure extrahieren. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther oder Wasser bei 132°, übereinstimmend mit den vorliegenden Angaben. Durch längere Einwirkung der konzentrierten Salzsäure im geschlossenen Gefäfse bei 150° erhält man Monochloressigsäure, $ClCH_2-CO(OH)$, bei gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure, welche einen starken Druck in den Röhren bewirkt.

Der zwischen den beiden Kernen —CN eingeschlossene Wasserstoff des Malonnitrils mufs durch Metalle ersetzbar sein. Das Malonnitril scheint in der That sich wie eine schwache Säure zu verhalten, ähnlich der Cyanwasserstoffsäure, aber noch schwächer als diese. Die wässerige Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat einen reichlichen, weifsen Niederschlag, welcher im Lichte gelb wird und sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion zersetzt. Nach der Silberbestimmung kommt ihm die Formel $CN-CAg_2-CN$ zu.

Das Malonnitril, $CN-CH_2-CN$, enthält 42,42 p. c. Stickstoff, gefunden 42,49 und 42,20 p. c.

In einer folgenden Mitteilung will der Vf. auf die Reihe der normalen Dinitrile, $CN-(CH_2)_n-CN$, zurückkommen. (C. r. **102.** 1394—1397. [15.*] Juni.)

W. Ramsay und **Sydney Young**, *Über die Dampfdichte des Chloralalkoholats.* Die Vff. haben die Dampfdichte des gesättigten und ungesättigten Dampfes des Chloralalkoholates bestimmt. Die Dissociation ist immer sehr bedeutend; die prozentische Menge der zersetzten Moleküle war nie weniger als 75. In anbetracht der geringen Änderung der Dampfdichte unter verschiedenen Bedingungen von Druck und Temperatur, ferner in Rücksicht auf die Unmöglichkeit, übereinstimmende Resultate mit einer solchen Substanz zu erhalten, und endlich infolge der Thatsache, dafs die Volumkondensation beginnt, bevor der Druck sein Maximum erreicht hat, ist es unmöglich, sichere Schlüsse über die Beziehungen der Dichte des gesättigten Dampfes zu der Temperatur zu ziehen; allein es konnte doch konstatiert werden, dafs eine Zunahme der Dichte des gesättigten Dampfes mit abnehmender Temperatur nicht stattfindet. Die Dichte des ungesättigten Dampfes nimmt mit zunehmender Temperatur bei konstantem Drucke ab und ebenso mit abnehmenden Drucke bei konstanter Temperatur. (Chem. N. **54.** 10. 2. Juli. [17. Juni.] Lond., Chem. Soc.)

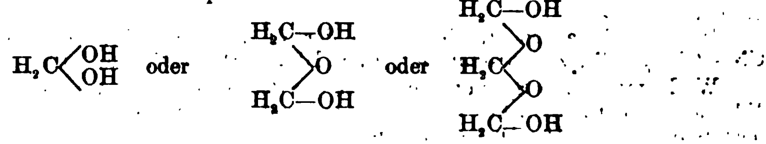
Oskar Löw, *Über Formaldehyd und dessen Kondensation.* BUTTLEROW stellte im Jahre 1861 aus dem Formaldehyd durch Kondensation mit Kalkhydrat einen den Zuckerarten nahestehenden Körper dar, den er *Methylenitan* nannte. Diese Entdeckung erhielt um so mehr Bedeutung, als A. v. BAEYER im Jahre 1870 eine neue Theorie über die Assimilation der Pflanzen aufstellte, nach welcher sich aus der Kohlensäure zunächst Formaldehyd bildet, welcher dann bei glatter Kondensation auf das Sechsfache zur Glykose führen konnte. TOLLENS beschäftigte sich später mit dem Methylenitan und kam zu dem Schlusse, dafs dieser Körper ein wahres Kohlehydrat ist.

Der Vf. stellte Formaldehyd dar, indem er Dampf von Methylalkohol mit gelinde erhitzten, gerösteten Eisenflächen in Berührung brachte. Das Eisenoxyd gerät bald in lebhaftes Glühen und liefert bedeutende Mengen Formaldehyd, neben Kohlensäure und Wasser, während das intermediär gebildete Eisenoxyduloxyd stets wieder zu Oxyd wird. Eine Erwärmung des Methylalkohols wie bei den Verfahren von HOFMANN und von TOLLENS erwies sich hier als absolut unnötig, auch ist ein Kühlapparat überflüssig. Da bei richtiger Leitung kein oder doch nur Spuren von Methylalkohol unverbrannt das glühende Eisenoxyd passieren, so fällt auch nachher das bei den eben genannten Verfahren nötige Abdestillieren desselben weg. Noch vorteilhafter als das Eisenoxyd erwies sich aber oberflächlich oxydierter Kupferdraht. (Vf. hat anfangs sechs- bis achtprozentige Formaldehydlösungen erhalten; später als er die günstigsten Umstände ausgefunden hatte, solche von 15—20 p. c. Aldehydgehalt. Dies Verfahren ist wohl das einfachste der bis jetzt bekannten. Der Apparat kann Tag und Nacht fortarbeiten und braucht aufser Beschickung des Gefäfses mit Methylalkohol keine Beaufsichtigung. Explosionen sind nicht zu befürchten, wie die Erfahrung mit zwei Apparaten, welche vier Monate lang ununterbrochen im Gange waren, gelehrt hat.

Um den Apparat in Gang zu setzen, ist eine gute Saugpumpe nötig, um einen möglichst raschen Luftstrom zu erzeugen. Dieser passiert zuerst ein Gefäfs mit Schwefelsäure, dann ein etwa $^{1}/_{2}$ l haltendes, zur Hälfte mit Methylalkohol beschicktes Gefäfs, hierauf eine 30 cm lange Röhre aus böhmischem Glase, in welchem sich ein 5 cm langer, aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellter Cylinder befindet, hierauf eine 3—400 ccm haltende leere Vorlage und zuletzt zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flaschen, um den in der ersten Vorlage noch nicht kondensierten Anteil des Formaldehyds aufzufangen. Die erwähnte Glasröhre ist gegen die Vorlage hin etwas geneigt und zu einem zur Vorlage führenden Röhrchen ausgezogen; sie ist ferner an der Stelle (im ersten Drittel), wo sich der Kupferdrahtcylinder befindet, mit einem Messingdrahtnetze umgeben. Erwärmt man diese Stelle mäfsig, so tritt beim Herankommen des mit Methylalkohol beladenen Luftstromes lebhaftes Glühen ein. Je rascher der Luftstrom, desto stärker darf das Glühen sein. Die Durchschnittstemperatur des Zimmers betrug etwa 18°.

Nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe[1], ja sogar Basen können auf diese Weise in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Essigäther Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd. Benzol, Ligroin, Terpentinöl liefern stark Silber reduzierende Destillate. Äthylamin giebt Acetaldehyd und Stickoxyd.

Will man aus der erhaltenen Formaldehydlösung den festen polymeren Aldehyd[2] darstellen, so dunstet man dieselbe bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade ein, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Der Umstand, dafs man auf diese Weise verfahren kann, deutet darauf hin, dafs in der Lösung nicht der Aldehyd H_2CO einfach gelöst ist, sondern ein Glykol, sei es ein einfacher oder mehrfacher, also:



[1] Die Bildung von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen, wenn diese mit erhitztem Eisenoxyd und Luft zusammentreffen, scheint in einer Hinsicht besondere Beachtung zu verdienen, nämlich bei der Bildung der ersten organischen Materien auf unserer Erde. Kohlenwasserstoffe können aus Kohleneisen und Wasserdampf oder Chlorwasserstoff entstehen. Auf erwähnte Weise in Aldehyde verwandelt, konnte sie nun zu komplizierten sticksoffhaltigen werden. Über eine etwas abweichende Hypothese PFLÜGER's siehe dessen Archiv **10.** 251 ff.

[2] Dafs das sogen. Trioxymethylen der wahre Paraformaldehyd sei, d. h. dafs ihm die Formel $(CH_2O)_3$ zukomme, wurde in neuerer Zeit von PRATESI (**85.** 898) bestritten. Er glaubt, dafs er die Verbindung (CH_2O_2) erhalten habe, und der bis jetzt dafür gehaltene Körper noch höher polymerisiert sei.

Beim Abdampfen wird Wasser abgespalten und der unlösliche polymere Aldehyd, $(H_2CO)_3$, erzeugt.

Durch Kondensation mit Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur geht der Formaldehyd in eine Zuckerart über, welche sich eng den Glykosen anschliefst; der Vf. nennt diese *Formose*.

Die Formose entspricht, bei 85—90° getrocknet, der Formel $C_6H_{12}O_6$; sie konnte bis jetzt nicht in krystallisiertem Zustande, sondern nur als Sirup erhalten werden, der zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, wenn er längere Zeit bei einer Temperatur von 90° erhalten wird. Dieser Sirup besitzt einen süfsen, an Rohrzuckersirup erinnernden Geschmack, reagiert neutral und reduziert FEHLING'sche Lösung $^8/_{10}$ so stark wie Dextrose. Durch Trocknen bei 119—120° verliert die Substanz nach fünf bis sechs Tagen etwa 1 Mol. Wasser. Das Produkt ist keine zuckerartige Substanz mehr, und es ist fraglich, ob es sich wieder in Formose überführen läfst.

Der Vf. beschreibt die Reaktionen der Formose ausführlich, worauf wir verweisen.

Durch Bierhefe wird die Formose nicht verändert; Spaltpilze dagegen (Heuwasser) geben Bernsteinsäure und Milchsäure.

Verbindungen der Dextrose mit Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden lassen sich auf demselben Wege erhalten, wie die Dextroseverbindungen.

Auch mit Chlornatrium scheint eine Verbindung zu existieren. Mit Phenylhydrazin entsteht eine krystallisierende Verbindung, ähnlich dem von EMIL FISCHER mit Glykose erhaltenen Phenylglykosazon.

Während aber bei der Bildung der analogen Verbindungen, wie Dextrose, Lävulose und Galaktose mit Phenylhydrazin 2 Mol. Wasser und 2 Atome Wasserstoff austreten, werden hier 3 Mol. Wasser abgespalten, und der Prozefs erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2N_2H_3C_6H_5 - 3H_2O = C_{18}H_{22}N_4O_3.$$

Hiernach besitzt die Formose unbestreitbar eine grofse Ähnlichkeit mit den Glykosen. Was das Methylenitan betrifft, so ist dasselbe ein Umwandlungsprodukt der Formose durch alkalisch reagierende Substanzen, in welchen noch merkliche, bis zu 20 p. c. steigende Mengen unveränderte Formose beigemengt sein können.

Schliefslich spricht der Vf. über die Bedeutung des Formaldehyds in pflanzenphysiologischer Beziehung. (Journ. prakt. Chem. 321—51. Ende April. [Februar.] München, pflanzenphysiol. Inst.)

O. Löw, *Weiteres über die Kondensation des Formaldehyds.* Diese Kondensation gelingt nicht blofs, wie der Vf. in vorstehender Arbeit mitgeteilt hat, durch Calciumhydroxyd, sondern auch durch Wasser, am besten, wenn man eine verdünntere, nicht 6—8 prozentige, sondern 0,5 prozentige Lösung mit granuliertem Zink oder besser mit granuliertem Zinn 15 Stunden kocht. Durch Eindampfen, zuletzt im Vakuum, erhält man eine neutral reagierende, sirupdicke Lösung eines Zuckers, welcher die gröfste Ähnlichkeit mit der Formel (a. a. O.) hat.

Er ist optisch inaktiv, gärt nicht mit Bierhefe, giebt mit konzentrierten Alkalien dunkelgelbe Färbung, mit Schwefel- oder Salzsäure leicht Huminsubstanzen, reduziert die edlen Metalle rasch aus alkalischer Lösung, entfärbt indigschwefelsaures Natron bei Gegenwart von kohlensaurem Natron und giebt mit alkalischer Pikrinsäurelösung eine rote Färbung.

Der Zucker besitzt einen rein und intensiv süfsen Geschmack, bräunt sich leicht schon bei 100° und scheint nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden zu können. Ein Versuch, durch Erwärmen mit mäfsig konzentrierter Schwefelsäure bis zur eintretenden Huminbildung eine Spaltung in links- und rechtsdrehenden Zucker herbeizuführen, verlief resultatlos. Formel $C_6H_{12}O_6$. Diese ergiebt sich aus der Analyse und der Zusammensetzung der Barium- und Bleiverbindung.

Die Phenylhydrazinverbindung scheidet sich sehr rasch in bald krystallinisch erstarrenden Öltropfen aus und kann, aus stark mit Wasser verdünntem Weingeiste umkrystallisiert, in schönen gelben Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°, ist also derselbe, wie bei der Formoseverbindung. Und doch kann kaum vollständige Identität zwischen diesem Zucker und der Formose daraus abgeleitet werden [1]. In vier Punkten nämlich treten deutliche Unterschiede hervor.

1. Die Phenylhydrazinverbindung bildet sich unter den von EMIL FISCHER für Dex-

---

[1] Das Phenyldextrosazon und Phenyllevulosazon haben den gleichen Schmelzpunkt (204°) (E. FISCHER), können aber doch kaum identisch sein.

trose angegebenen Verhältnissen bei dem neuen Zucker sehr rasch und scheidet sich nach einigen Minuten vollständig aus, während bei Formose ceteris paribus sich nichts ausscheidet und bis zum Sirup eingedampft werden mufs, wie früher beschrieben.

2. Löst man Resorcin in Alkohol und fügt etwas konzentrierte Salzsäure zu, so giebt die erwärmte Mischung mit dem neuen Zucker eine gelbrote, mit Formose aber eine violettrote Färbung. Beim Kochen wird jene braun, diese tief rubinrot.

3. Wird zu einer konzentrierten Lösung von Diphenylamin in Alkohol etwas konzentrierte Salzsäure gesetzt, dann in zwei Teile geteilt, zu einem der neue Zucker, zum anderen Formose gesetzt und erwärmt, so wird dort eine gelbbraune, hier eine violettbraune Färbung erhalten.

4. Das Reduktionsvermögen für Fehling's Lösung ist noch etwas gröfser, als das der Formose. 10 ccm jener Lösung (auf 40 ccm verdünnt), bedurften 0,052 g des neuen Zuckers, also eine Zahl, die fast mit der für Dextrose zusammenfällt[1].

Es dürften die angegebenen Unterschiede vielleicht nur dadurch bedingt sein, dafs eine verschiedene Anzahl gleich konstituierter Gruppen $C_6H_{12}O_6$ zu einem gröfseren Komplex vereinigt sind.

Vf. möchte daher, bis die Ursache jener Unterschiede aufgeklärt ist, den Namen *Pseudoformose* vorschlagen. (Journ. prakt. Chem. **34.** 51—55.)

Otto Hess, *Einwirkung von Bromacetophenon auf Phenylhydrazin.* Durch Erwärmen von Acetophenon mit Phenylhydrazin erhielt H. Reisenegger eine Verbindung von der Formel $C_6H_5N_2HC{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$, welche durch Austritt eines Moleküls Wasser entsteht. Anders verläuft die Reaktion zwischen dem Bromacetophenon und dem Phenylhydrazin: hier tritt sowohl der Ketonsauerstoff, als auch das eine Bromatom mit zwei, resp. einem Wasserstoff des Hydrazins als Wasser oder Bromwasserstoff aus, und es resultiert eine Verbindung $C_6H_5.N_2.C_2H_2.C_6H_5$. (Lieb. Ann. **282.** 234—35. Erlangen.)

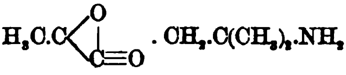
Hugo Weil, *Zur Kenntnis des Diacetonamins.* Nach den Untersuchungen von Heintz (**189.** 231) verbindet sich das Diacetonamin mit der Blausäure zu dem Nitrile:

$$C_3C.C{<}^{OH}_{C\equiv N}.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2,$$

welches bei der Verseifung mit Salzsäure einen indifferenten Körper von der Formel $C_7H_{13}O_2N$ liefert.

Heintz betrachtet den letzteren als das Anhydrid einer Amidosäure von der Zusammensetzung $C_7H_{15}O_3N$, und nennt ihn dementsprechend das Anhydrid der *Amidotrimethylbutyllactinsäure.*

Diese Auffassung von Heintz ist unzweifelhaft richtig; denn die von dem Vf. dargestellte Amidosäure, deren Isolierung Heintz nicht gelang, geht in der That unter Wasserverlust in die Verbindung $C_7H_{13}NO_2$ über. Weniger wahrscheinlich war die Ansicht von Heintz über die Konstitution des Anhydrids, dem er die Formel:



gab, wonach der Körper der Klasse der Lactone angehören würde. Abgesehen davon, dafs eine derartige Lactongruppe bisher nicht bekannt, schienen die Eigenschaften der Verbindung, besonders ihre gänzliche Indifferenz gegen Alkalien, vielmehr darauf hinzudeuten, dafs sie zu der Amidosäure in demselben Verhältnisse stehe, wie das Oxindol zur Amidophenylessigsäure, dafs sie mithin einen aus 4 Atomen Kohlenstoff und 1 Atom Stickstoff bestehenden Ring enthalte und als Oxyderivat eines methylierten und reduzierten Pyrrols zu betrachten sei.

Von diesem Gesichtspunkte aus veranlafste Emil Fischer den Vf., die Verbindung eingehender zu untersuchen. Die experimentellen Resultate sind kurz gefafst folgende: Der Heintz'sche Körper verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine Base von der Formel $C_7H_{11}ON$. Die letztere addiert bei der Behandlung mit kräftigen Reduktionsmitteln 2 Atome Wasserstoff; die so entstehende Hydrobase von der Formel $C_7H_{13}ON$ verliert endlich bei der Destillation mit Zinkstaub ihr letztes Sauerstoffatom und verwandelt sich in die Base $C_7H_{15}N$. Die letztere scheint nun in der That ein Homologes des kürzlich von Ciamician und Magnaghi

[1] Die Bestimmung geschah, wie bei Formose angegeben. Von dieser waren im günstigsten Falle 0,053 g nötig für 10 ccm Fehling's Lösung.

beschriebenen *Pyrrolidins (Tetrahydropyrrol)* zu sein; sie teilt mit den meisten Pyrrolderivaten das charakteristische Verhalten gegen Säuren, erinnert im Geruche an das Piperidin, und wenn es auch noch nicht gelungen ist, dieselbe in Pyrrol oder Pyrrolidin direkt überzuführen, so ist es doch in hohem Grade wahrscheinlich, daſs sie dieser Reihe von Basen angehört. Wenn diese Auffassung richtig ist, dann kann man die Verbindung als *Trimethylpyrrolidin* bezeichnen.

Der Einfachheit halber nennt Vf. weiter die Verbindungen $C_7H_{13}ON$ und $C_7H_{13}O_2N$, als Derivate einer Base $C_7H_{13}N$, gemäſs der von CIAMICIAN vorgeschlagenen Nomenklatur *Oxy-* und *Dioxytrimethylpyrrolin*, während die Verbindung $C_7H_{11}ON$ entsprechend ihrer Bildungsweise als *Anhydrodioxytrimethylpyrrolin* bezeichnet wird. (LIEB. Ann. **232**. 206—14. Erlangen.)

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Platinbasen.* Die Vff. beschreiben eine Reihe von Silberpyridinsalzen, Cupripyridinsalzen, Platinopyridinsalzen, Platinoäthylaminsalzen, Platinomethylaminsalzen und Platinopropylaminsalzen. (Journ. prakt. Chem. **33**. 489 bis 538. Anfang Juli [15. Febr.] Kopenhagen.)

J. Spohr, *Über den Einfluſs der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren.* 2. Abhandl. (s. S. 385). Auf grund der bisher ausgeführten Versuche lassen sich für die einbasischen Säuren, welche durch ihre Neutralsalze in ihrer Affinität gestärkt werden, folgende Sätze formulieren:

1. Jede Säure hat für jede Konzentration eine bestimmte Inversionskonstante, welche mit ihrer Affinitätsgröſse in regelrechter Beziehung steht. — 2. Die Affinitätsgröſsen derselben Säure bei verschiedenen Konzentrationen stehen in bestimmtem, gesetzmäſsigem Zusammenhange untereinander und auch mit denen anderer Säuren. — 3. Die Affinitätsgröſsen der in Rede stehenden Säuren wachsen unter allen Umständen durch hinzugefügtes Neutralsalz (spez. auch dem kleiner Salz- und groſser Säuremenge). — 4. Die Gröſse der Affinitätsstärkung durch hinzugefügtes Neutralsalz wächst mit der Affinitätsgröſse der Säure an sich. — 5. Die Affinitätsstärkung erfolgt bei gleichbleibender Säuremenge proportional der hinzugefügten Salzmenge. — 6. Die Affinitätsstärkung bei gleicher Salzmenge und verschiedenen Konzentrationsgraden derselben Säure steht im Verhältnisse der Affinitätsgröſsen der verschieden konzentrierten Säuren an sich. — 7. Da letztere nach einem bestimmten Gesetze sich ergeben (s. oben Punkt 2), so kann man den Neutralsalzeinfluſs für alle möglichen Verhältnisse von Säure und Salz (nach Punkt 5 und 6) errechnen, wenn man nur die Inversionskonstante für eine bestimmte Säurekonzentration und eine zweite für eine bestimmte Säurekonzentration mit einer beliebigen, aber genau abgewogenen Menge Neutralsalz gefunden hat. — 8. Die Inversionskonstanten, resp. Affinitätsgröſsen aller Säuren, wachsen mit steigender Temperatur in nahezu gleichbleibendem Verhältnisse. — 9. Die Affinitätsstärkung der Säuren durch hinzugefügtes Neutralsalz sinkt mit steigender Temperatur. — 10. Der Wert für die Drehung derselben Invertzuckermenge wird sowohl durch steigenden Gehalt an Säure als auch an Salz erhöht. (Ztschr. d. Ver. für Rübenz.-Ind. **23**. 279—90. April.)

7. Analytische Chemie.

Th. H. Behrens, *Neue Methode der mikrochemischen Mineralanalyse.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5**. 1—33.)

Alfred L. Beebe, *Über die Reduktion von Ferrilösungen durch amalgamiertes Zink und Platinblech.* Hierbei existieren zwei Übelstände: der erste besteht in der Amalgamierung des Platinbleches infolge der Berührung mit dem Zink, wodurch dann alle Wirkung aufhört; der zweite in der Überführung der reduzierten Flüssigkeit in das Gefäſs, in welchem die Titration (mit Kaliumpermanganat) vorgenommen werden soll. Beide werden durch folgende Modifikation der gebräuchlichen Methode vermieden. Ein Stück dünnes Platinblech von 1 Quadratzoll Oberfläche wird mit einer Nadel dicht durchlöchert, dann U-förmig zusammengebogen und an seinen Enden durch ein kurzes Stück Platindraht zusammengebunden, so daſs es eine Art Korb bildet. In diesen bringt man ein Stück amalgamiertes Zink von angemessener Gröſse und hängt das Ganze mittels eines Platin- oder Silberdrahtes in die zu reduzierende Flüssigkeit. Ein anderes Stück Platinblech von $1^1/_2 \times 2^1/_2$ Zoll Oberfläche wird dann so in die Flüssigkeit gebracht, daſs es mit dem Aufhängedrahte des Korbes, nicht aber mit letzterem selbst in leitende Berührung kommt.

Die galvanische Einwirkung beginnt unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff an der Oberfläche des zweiten Platinbleches, welches niemals amalgamiert wird, da es

nur indirekt mit dem Zink in Berührung steht. Ist die Reaktion beendigt, so hebt man dann das Platinblech heraus und wäscht es ab. (Chem. N. 53. 269. 4. Juni. New-York.)

R. T. Thomson, *Bestimmung von Eisen und Thonerde in mineralischen Phosphaten und Düngern.* Der Vf. hat Versuche über die Zusammensetzung der bei Analysen erhaltenen Niederschläge von Eisen- und Aluminiumphosphat angestellt. Die Fällung dieser Phosphate mit Ammoniumacetat ist hiernach immer, sei es schon in der Kälte, vollständig. Beim Fällen von Mischungen von Natriumphosphatlösungen und Alaun mit Ammoniumacetat, Auswaschen mit Wasser und Trocknen des Niederschlages von Aluminiumphosphat erhielt Vf. aber bei vielen Versuchen höchstens 0,248 g statt 0,270 g Niederschlag. Dies beruht, wie Vf. fand, darauf, dafs heifses Wasser den Niederschlag von neutralem Aluminiumphosphat teilweise zersetzt und löst. Als daher der Niederschlag statt mit Wasser mit einer gemischten Lösung von Ammoniumnitrat und Phosphat gewaschen wurde, hatte derselbe genau das nach der Theorie verlangte Gewicht und entsprach der Zusammensetzung $Al_2(PO_4)_2$. Auch bei Fällung mit Alkalien wird alles Aluminiumphosphat abgeschieden.

Den gleichen zersetzenden Einflufs übt heifses Wasser auch auf Eisenphosphat aus. Wenn aber mit Ammoniumnitratlösung statt mit Wasser ausgewaschen wird, erhält man sowohl bei Fällung mit Ammonacetat, wie mit Alkalien genaue Endzahlen. Bei Vorhandensein von fremden Stoffen, wie Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mangansulfat, wurde bei Fällung durch Neutralisation fast die theoretische Menge Niederschlag gebildet. Mit Ammoniumacetat erhielt man aber beinahe das doppelte Gewicht, da Mangan und Zinkverbindungen niedergeschlagen wurden.

Vf. empfiehlt nach diesen Untersuchungen folgendes Verfahren zur Bestimmung von Eisen und Thonerde in Phosphaten: 2—3 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit etwas Salzsäure und Wasser gelöst und filtriert. Dann fällt man Eisen- und Thonerdephosphat mit Ammoniumacetat oder mit Alkalien, filtriert und wäscht mit einprozentiger Ammoniumnitratlösung, welche saures Ammoniumphosphat enthält, und zuletzt einmal mit Wasser. Den Niederschlag trocknet, wägt und berechnet man als $Al_2(PO_4)_2$ und $Fe_2(PO_4)_2$. Zur Bestimmung von Eisen löst man den Niederschlag, reduziert mit Zinnchlorür und filtriert mit Dichromatlösung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 5. 152; Pol. Journ. **260**, 432.)

Luis de la Escosura, *Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.* Das Mineral ($\frac{1}{2}$ g) wird mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) gelinde bis zum Siedepunkte erwärmt und mit 0,5—1 g gepulvertem Natriumchlorat versetzt. Nach vollendeter Reaktion setzt man 50 ccm Wasser hinzu und kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Dann setzt man 20—30 ccm einer gesättigten Lösung Ammoniumsulfid hinzu, erhitzt einige Minuten lang zum Sieden und läfst erkalten. Während des Siedens mufs man das verdampfende Wasser ersetzen.

Die Anwendung des Ammoniumsulfits bezweckt, das Selen und Tellur aus der Lösung zu entfernen. Nach einhalbstündiger Ruhe filtriert man und wäscht den unlöslichen Rückstand.

Man mufs ungefähr 200 ccm Flüssigkeit erhalten. Diese sammelt man in einem Glase und führt die Elektrode ein. Die Anode kann aus Platinblech bestehen, die Kathode nur aus reinem Gold. Beide müssen vertikal in der Flüssigkeit hängen. Als Stromquelle benutzt man zwei Bunsen'sche Elemente. Nach 24—30 Stunden ist die Abscheidung vollendet, und durch die Gewichtsvermehrung der Goldplatte ergiebt sich der Quecksilbergehalt.

Ein anderes Verfahren ist folgendes.

Das fein gepulverte Mineral wird in einer Platinschale mit einer Mischung von Wasser, Salzsäure und Ammoniumsulfid zusammengerührt. Für ein Erz von 10 p. c. Quecksilbergehalt braucht man folgende Mengen: 0,2 g Erz, 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm Sulfit, so dafs man ungefähr 120 ccm erhält. Die Platinschale (von 9 ccm Durchmesser) wird auf eine geeignete Unterlage gesetzt und dann eine Goldscheibe von 4 cm Durchmesser hineingehängt; letztere ist an einen Golddraht gelötet, welcher mit dem Zinkpol der Säule in Verbindung steht. Die Platinschale ist mit dem anderen Pol verbunden. Nach 24 Stunden ist die Abscheidung des Quecksilbers vollendet.

Diese Methode ist in den Bergwerken von Almaden seit langer Zeit in Gebrauch. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **13**, 411—13.)

E. Mylius, *Zur Talleiochinreaktion.* Dieselbe gelingt mit voller Sicherheit schon mit weniger als einem Milligramm Chininsalz ohne irgend welche Gefahr in sehr kurzer Zeit, als dem Verfahren von College Vulpius, in nachfolgend beschriebener Weise: Man verreibe auf einem Uhrglase etwa 0,01 g Chininsalz oder weniger mit dem Volum nach ebensoviel chlorsaurem Kali und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, setze Ammonium

im Überschufs zu und rühre um. Eine dunkelgrüne Lösung ist das Resultat. Diese Art der Ausführung rührt von einem Italiener, DIOSCORIDE VITALI, her. (Pharm. C.-H. 27. 292.)

Alexander Herzfeld, *Zur quantitativen Invertzuckerbestimmung.* Von BODENBENDER und ebenso von HUGO SCHULZ ist Vf. auf einen Übelstand bei der quantitativen Invertzuckerbestimmung nach der kürzlich von ihm (85. 604) gegebenen Vorschrift aufmerksam gemacht worden. Derselbe liegt darin, dafs die Zeit, welche zum Erwärmen der Flüssigkeiten bis zum Siedepunkte nötig ist, nicht genau vorgeschrieben ist, sondern nur angegeben wird, man solle mittels eines guten Bunsenbrenners die Flüssigkeit möglichst rasch zum Sieden erhitzen. Wird zum Vorwärmen eine verschieden lange Zeit gebraucht, so entstehen Differenzen, die um so mehr ins Auge fallen, je kleiner die zu bestimmenden Invertzuckermengen sind.

Nachdem Vf. nachträglich festgestellt hat, dafs die Zeit des Vorwärmens bei den Versuchen, die zur Aufstellung der Tabelle angestellt wurden, vier Minuten betragen hat, und dafs es für das Resultat ohne Einflufs ist, ob das Vorwärmen statt dessen ca. $3^1/_2$ oder $4^1/_2$ Minuten in Anspruch nimmt, schlägt er vor, folgendermafsen zu verfahren:

Aus einer Asbestpappe schneidet man eine kreisförmige Öffnung von genau 6,5 ccm Durchmesser aus, bringt dieselbe über ein Drahtnetz und benutzt diese Vorrichtung ein für allemal zur Bestimmung des Invertzuckers. Man stellt sich zum fortwährenden Gebrauch einen guten Brenner so ein, dafs zum Vorwärmen der Flüssigkeit gerade vier Minuten in Anspruch genommen werden. Der Brenner mufs hoch genug stehen, um den ganzen Boden der Flasche mit der Flamme zu bespülen. Da die Gröfse der erhitzten Fläche hier stets dieselbe ist, wird es wenig ausmachen, ob man einen ERLENMEYER mit gröfserer oder kleinerer Bodenfläche anwendet. Auch Kolben von verschiedener Wandstärke lassen die Flüssigkeit, wie viele Versuche zeigten, in nahezu derselben Zeit ins Sieden geraten. Ein Steigen des Gasdruckes erwies sich gleichfalls von minimalem Einflufs.

Bei den Versuchen wurde ein Bunsenbrenner von 12 cm Gesamtflammenhöhe angewandt, die Höhe des inneren Flammenkegels betrug 6 cm, die Flüssigkeit geriet in vier Minuten und zehn Sekunden ins Sieden; als statt dieses Brenners ein Dreibrenner von 30 cm Flammenhöhe angewandt wurde, genügten immer erst dreieinhalb Minuten, um die Flüssigkeit zum Kochen zu bringen. Das Gemisch von FEHLING'scher Lösung und Zuckerlösung siedete, nebenbei bemerkt, bei 103° C. unkorrigiert.

Vf. empfiehlt also, möglichst eine Zeitdauer von vier Minuten auf das Vorwärmen der Flüssigkeit zu verwenden, eine Asbestpappe über das Drahtnetz zu legen, welche einen runden Ausschnitt von 6,5 cm Durchmesser hat, und dafür zu sorgen, dafs die Flamme den ganzen Boden der Kochflasche bespült, im übrigen, wie früher angegeben, zu verfahren. Wenn allgemein in dieser Weise verfahren wird, so werden Differenzen, die sonst leicht in verschiedenen Laboratorien bei der Invertzuckerbestimmung vorkommen können, vermieden werden. (Deutsche Zuckerindustrie 1886. Nr. 9; Ztschr. d. Ver. f. Rüben-Zuckerind. 23. 277–78. April.)

A. Stutzer und **O. Reitmair,** *Zur Fuselbestimmung im Trinkbranntwein und in Spirituosen überhaupt.* Die bisherigen Methoden zur Ermittelung des Fuselgehaltes der Trinkbranntweine unter besonderer Berücksichtigung der Methode von RÖSE nebst Vorschlägen zur Abänderung dieser Methode. (Rep. anal. Chem. 6. 335—41. Juni. Bonn.)

E. Beckmann, *Über die Vitali'sche Reaktion zum Nachweise des Atropins.* Diese gründet sich darauf, dafs das Atropin nach der Oxydation mit starker Salpetersäure auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge eine intensiv violette Färbung giebt, die alsbald in kirschrot übergeht und dann verblafst. Sie ist besonders wichtig zur Unterscheidung des Atropins von dem sogen. Leichenatropin, welches bei der Fäulnis von Leichenteilen entsteht (SONNENSCHEIN und ZÜTZER), insofern letzteres diese Färbung nicht giebt. Man verfährt am besten so, dafs man das Atropin auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade mit etwas rauchender Salpetersäure abdampft und den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge zusammenbringt, oder auch nach FLÜCKIGER so, dafs man das Atropin mit der gleichen Menge Natriumnitrat wäscht, die Mischung mit etwas Schwefelsäure verreibt und dann alkoholische Natronlauge zusetzt.

Beeinträchtigt wird die Sicherheit der Prüfung allerdings dadurch, dafs das Veratrin, wie es sich jetzt im Handel findet, ein ähnliches Verhalten zeigt, und der Atropinnachweis durch die VITALI'sche Reaktion kann deshalb nur dann als gesichert betrachtet werden, wenn die Abwesenheit von Veratrin bewiesen ist.

Glücklicher Weise sind jetzt andere Prüfungen bekannt, welche geeignet erscheinen, die etwa entstehenden Unsicherheiten wieder zu beseitigen.

Atropin einerseits, Veratrin andererseits verhalten sich bei diesen Reaktionen wie folgt. Wenn bei der VITALI'schen Prüfung das salpetersaure Salz durch salpetrigsaures,

die alkoholische Lauge durch wässerige ersetzt wird, giebt nur Atropin eine rotviolette, Veratrin dagegen eine gelbe Färbung.

Bei kurzem Kochen mit einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure geben Atropin und Veratrin bräunliche, grün fluoreszierende Flüssigkeiten; während aber beim Erhitzen die Atropinlösung bis zur Bräunung farblos bleibt, geht die Veratrinlösung von farblos durch ein intensives Kirschrot in Braun über. Blumendüfte, wie sie Atropin beim Erhitzen mit Schwefelsäure, sowie mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium liefert, konnten aus Veratrin nicht entwickelt werden; nach dem Zusatze von dichromsaurem Kalium trat ein Geruch nach säuerndem Gummischleime auf. Die neueren Atropinreaktionen, welche darauf beruhen, daſs Atropin stärker basische Eigenschaften besitzt, als die meisten übrigen Alkaloide, traten mit Veratrin nicht ein. Aus Sublimatlösung wurde kein Quecksilberoxyd gefällt; Phenolphtaleïnpapier wurde nicht gerötet.

Zur Vervollständigung des Vergleiches der beiden Alkaloide sei noch erwähnt, daſs Atropin beim Kochen mit Salzsäure keine rote Lösung giebt, wie Veratrin, und eine Mischung von Atropin mit Zucker abweichend vom Veratrin nicht grün und blau, sondern gelb und braun wird. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 481—84. Juni. Leipzig.)

L. Marquardt, *Neues Verdickungsmittel der Mineralschmieröle.* Gewöhnlich sind die Verfälschungen der Mineralöle unter den vegetabilischen und animalischen Fetten zu suchen. Es werden bekanntlich sowohl die sich in den Mineralölen auflösenden Harze, Harz- und Teeröle, als auch keine Auflösung gebende Substanzen, wie: alkalische Seifen, Talkum, Stärke etc., dicke Auflösungen von Gummi, Gelatine und Leim beigemischt. In neuerer Zeit kommt es schon vor, daſs man mit fettsaurer Thonerde Verfälschungen vornimmt. Fettsaure Thonerde hat die Eigenschaft, sich in den Mineralölen aufzulösen und ihnen (allerdings in kleiner Menge beigemischt) eine gröſsere Dickflüssigkeit zu verleihen.

Dieses Fälschungsmittel, das im Handel als „flüssige Gelatine“ (enthält keine Spur von Gelatine) zu haben ist, besteht aus einer Auflösung von 10 p. c. fettsaurer Thonerde in Mineralöl und ist braun, ziemlich klar, sirupdick, fadenziehend und hat die Neigung, sich gelatinös zusammenzuziehen. Beim Gebrauche eines so verfälschten Schmieröles scheidet sich, zumal wenn Wasserteile dazu gelangen, die Thonerdeseife aus, und die Maschinenteile werden verunreinigt.

Mit Wasser vermischt, giebt die „flüssige Gelatine“ eine klebrige, schmierige Emulsion und wird durch Zusatz von Petroläther oder Äthyläther trübe. Beim Erwärmen schäumt sie heftig, sie wird daher in der Vermischung mit Mineralöl dieses beim Gebrauche zum Schäumen bringen. Wenn man mit absolutem Alkohol schüttelt und Äther allmählich hinzumischt, so scheidet sich die fettsaure Thonerde erst flockig, dann klumpig aus, gröſsere Äthermengen wirken wieder auflösend. Da reine Mineralöle höchstens 0,058 p. c. Mineralstoffe enthalten, so kann man in dem Aschengehalte auch die Al_2O_3 nachweisen.

Vf. giebt als beste Art der quantitativen Prüfung auf die „flüssige Gelatine“ folgendes Verfahren an:

Auf dem Wasserbade erhitzt man das Öl mit verdünnter Salzsäure unter stetem Umrühren, wodurch Al_2O_3 von der HCl gelöst wird, während die Fettsäuren von dem Mineralöle aufgenommen werden. Nach Trennung wird das Mineralöl mit Natronlauge behandelt, die entstehende Natronseife von dem Mineralöle mittels Scheidetrichter entfernt und das Mineralöl gewogen. Aus der Differenz kann man den Gehalt an fettsaurer Thonerde erfahren.

Durch Zersetzung der Seife mit einer Säure und Bestimmung der Fettsäuren einerseits, sowie durch die Ausfällung der Thonerde aus dem salzsauren Auszuge andererseits läſst sich das Resultat kontrollieren. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 159—60; Rep. anal. Chem. **6.** 345—46. Juni. Hamburg.)

Th. Morawsky, *Zur Öluntersuchung.* Finkener beschreibt in den Mitteilungen aus den königl. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1886. S. 13 eine Methode der Bestimmung von Mineralöl in fetten Ölen. Er fand, daſs die Menge des unverseifbaren Fettes durch Ermittelung des zum Verseifen erforderlichen Alkalis bestimmt werden soll. F. nimmt an, daſs die Fette durchschnittlich 19 p. c. Kaliumhydrat zu ihrer Verseifung brauchen. Darin liegt nun ein prinzipieller Irrtum, welcher die Methode gänzlich unbrauchbar macht. Die von Köttstorfer aufgestellten und später von A. H. Allen und von Valenta bestätigten Verseifungswerte, welche zeigen, daſs gleiche Mengen verschiedener Öle sehr ungleiche Mengen Alkali zu ihrer vollständigen Verseifung brauchen, kamen in Finkener's Arbeit nicht zur Berücksichtigung, und so erklärt es sich, wenn er bei der Untersuchung des Rüböles so auffallend abweichende Zahlen erhält. Rechnet man aus den von Finkener angegebenen Mengen Alkali die Verseifungswerte der einzelnen Öle aus, so gelangt man fast zu denselben Zahlen, wie die oben genannten Ver-

fasser. Bei Olivenöl wurden verbraucht 11,0 und 11,05 ccm KOH; daraus berechnen sich 191,6 und 192,48 als Verseifungswerte; für Rüböl 10,20, 10,16, 10,10 ccm KOH, woraus die Verseifungswerte 177,6, 177,4 und 175,9 hervorgehen, also Zahlen, welche den bekannten Verseifungswerten für diese Öle ganz nahe kommen, die im Mittel für Olivenöl 191,7, für Rüböl 177 betragen.

Infolge dessen ist es natürlich, daſs FINKENER bei reinem Rüböle statt nahezu 100 nur 91,8 bis 92,7 p. c. nach seinem Verfahren finden konnte. Übrigens kann auch der Schluſssatz der in Rede stehenden FINKENER'schen Abhandlung nicht als richtig anerkannt werden, worin gesagt wird: „Die Ursache dieser auffallenden Abweichung beim Rüböle ist noch nicht ermittelt", denn der Gehalt des Rüböles an Erucasäure (Brassinsäure) bildet einen genügenden Erklärungsgrund für den geringeren Verbrauch an Alkali bei Verseifung dieses Öles.

Die Erucasäure, ($C_{22}H_{42}O_2$), bindet vermöge ihres hohen Molekulargewichtes erheblich weniger Alkali, als z. B. die Ölsäure, ($C_{18}H_{34}O_2$), und zwar in dem Verhältnisse, daſs 282 Tle. Ölsäure und 338 Tle. Erucasäure gleichviel Alkali binden. (Polyt. Journ. **260**. 513.)

Kleine Mitteilungen.

Fixation von Farbentönen auf Schafwolle durch Anwendung von Bleiacetat und Kalkhydrat, von EMIL C. F. RZEHAK. Wird Schafwolle in einer verdünnten wässerigen Lösung von Bleiacetat und Kalkhydrat hochend behandelt, so schlagen sich auf der Faser gewisse Farbentöne nieder, welche nicht nur der Einwirkung der Luft, sondern auch verdünnten Alkalien Widerstand leisten. Durch Änderung der Mengenverhältnisse dieser beiden Stoffe erzielt man hellere oder dunklere Farbentöne, welche zwischen hellem Drapp und dunklem Olive liegen. Starke oder gar konzentrierte Lösungen sind nicht ratsam anzuwenden, da die Wolle angegriffen, d. h. spröde und brüchig wird. Die auf diese Weise hergestellten Farben lassen sich im frischen Bade auch mit anderen Farbstoffen tönen.

Für mittlere und ordinäre Wollsorten, welche zu billigen Artikeln bestimmt sind, eignet sich dieses Verfahren vorzüglich, da sich die Herstellung solcher Farben, z. B. einer Drappfarbe (Wolle mit 0,5 p. c. Bleiacetat und 0,5 p. c. Kalkhydrat 1/2 Stunde lang in der entsprechenden Menge Wasser gekocht), auf 2 Pfg. für 1 kg Wolle zu stehen kommt. (Pol. Journ. **260**. 336.)

Analysen guter Biere, von JOSEPH HERZ. Da die Angaben in KÖNIG'S bekanntem Werke (2. Aufl. I. 199) auf älteren Untersuchungsmethoden beruhen, so dürfte vielleicht die Mitteilung neuerer Analysen willkommen sein, die auf grund der Vereinbarungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie ausgeführt wurden:

	Münch. Salvator Zacherl 1886	Würzburger Beer 1885	Salvator 1886	Dettelbacher Klosterbier 1884
Spezifisches Gewicht	1,0300	1,0274	1,0305	1,0192
Alkohol, Gew.-Prozent	5,05	5,60	4,76	4,69
Extrakt	10,05	8,95	10,10	6,67
Ursprüngl. Extrakt	19,44	19,35	18,97	15,58
Vergärungsgrad	48,41	53,80	46,76	57,19
Asche	0,288	0,345	0,305	0,242
Säure = Milchsäure	0,242	0,215	0,207	0,308
Zucker	3,44	2,60	3,02	1,70
Dextrin	3,21	3,87	3,16	1,99

(Repert. anal. Chem. **6**. 365.)

Fabrikation von Chromaten und Dichromaten, von J. J. HOOD. Das Chromerz wird zunächst mit Kaliumsalzen unter Zusatz von Kalk oder ohne solchen geglüht, die Masse wird ausgelaugt und die Kaliumchromatlösung konzentriert. Dieselbe wird dann mit der genügenden Menge Natriumsulfat versetzt und wieder eingedampft, bis Kaliumsulfat auskrystallisiert, welches zur Zersetzung neuer Mengen Chromerz dient. Die Lösung wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, um die Hälfte des vorhandenen Natriums zu binden. Das Natriumsulfat wird

zur Krystallisation gebracht, die Lösung wird zur Trockne eingedampft und das Natriumdichromat geschmolzen. Um Ammoniumchromat zu bereiten, wird die Lösung von Kaliumchromat mit Ammoniumsulfat versetzt und bis zum Auskrystallisieren von Kaliumsulfat eingedampft. Die Lösung wird dann bei mäßiger Wärme, wenn nötig unter Zusatz von Ammoniak, weiter eingedampft, wobei das noch auskrystallisierende Kaliumsulfat entfernt wird. Zur Erzeugung von Ammoniumdichromat wird die Flüssigkeit einfach eingekocht, das sich ausscheidende Kaliumsulfat wird herausgefischt und das entweichende Ammoniakgas absorbiert. (E. P.; Chem. Ind. 9. 76.)

Über den Wert des Thomasschlackenmehles als der zur Zeit billigste Phosphorsäuredünger, von PAUL WAGNER. Die Thomasschlacken stellen schwarze, mit Eisenstücken untermischte blasige Massen von hohem spez. Gewichte dar, sie werden unter Aussonderung des Eisens zerkleinert, gesiebt, fein gemahlen und kommen in dieser Form als Thomasschlackenmehl auf den Düngermarkt.

In runden Zahlen enthält das Schlackenmehl:

16—17 p. c. Phosphorsäure,
50 p. c. Kalk (davon ca. 20 p. c. als Ätzkalk, gebrannter Kalk, vorhanden)
12 p. c. Eisenoxyd und Eisenoxydul
7 p. c. Kieselsäure.

Man hat vielfach Versuche gemacht, aus dem Thomasschlackenmehle leicht lösliche Phosphorsäuredünger herzustellen, und infolge dieser Versuche sind Thomaspräzipitate und Thomassuperphosphate in den Handel gebracht worden. Das finanzielle Ergebnis solcher Versuche aber ist ein recht ungünstiges gewesen. Die Verarbeitung der Schlacke zu Präzipitat oder Superphosphat erfordert einen so hohen Kostenaufwand, daſs sie bei den derzeitigen niedrigen Phosphorsäurepreisen keine befriedigende Rente bringen kann, und man wird künftig um so mehr von der Herstellung solcher Düngerpräparate absehen, als es sich gezeigt hat, daſs die Phosphorsäure der unaufgeschlossenen Thomasschlacke verhältnismäſsig leicht vom Bodenwasser und von den Pflanzenwurzeln gelöst wird und die Schlacke infolge dessen in rohem Zustande als Düngemittel verwendet werden kann.

Während die Phosphorsäure des Lahnphosphoritmehles so fest an Kalk gebunden ist, daſs z. B. kochende Essigsäure nur ganz geringe Spuren davon löst, gehen vom Schlackenmehle unter den gleichen Verhältnissen ca. $^{2}/_{3}$ sämtlicher Phosphorsäure in Lösung, und ebenso hat auch gegen Wasser, kohlensaures Wasser und andere Lösungsmittel die Thomasschlacke sich von weit gröſserer Löslichkeit, resp. Zersetzbarkeit gezeigt, als das unaufgeschlossene Phosphoritmehl. Aber nicht nur das chemische Verhalten, sondern auch die Resultate von Düngungsversuchen lassen die gemahlene Thomasschlacke als ein sehr wirksames Düngemittel erkennen.

Vf. hat seit zwei Jahren Düngungsversuche mit Thomasschlacken ausgeführt und ist zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Schon im Jahre 1884 hat er durch eine gröſsere Reihe von Düngungsversuchen (im ganzen 156 Einzelversuche) die Wirkung gemahlener Thomasschlacke auf kalkarmem Sandboden, sowie auf Kalkboden und kalkhaltigem Lehmboden im Vergleiche zum Superphosphat festgestellt und hat als Versuchspflanzen Hafer, Gerste und Erbsen benutzt. Als Mittelergebnisse der einzelnen Versuche führt Vf. die folgenden Zahlen an:

Setzt man den Düngungswert der wasserlöslichen Phosphorsäure = 100, so stellt sich der Düngerwert der Gesamtphosphorsäure in der Thomasschlacke

bei Gerste in Sandboden auf	22,0
bei Gerste in Kalkboden „	18,1
bei Hafer in Lehmboden „	18,0
bei Gerste in Lehmboden „	20,1
Mittel =	19,0.

Die Wirkung der Thomasschlacke war demnach eine geringe geblieben; nur $^{1}/_{5}$ der Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure war durch die Thomasschlacke erzielt worden, und es war nun die Aufgabe, zu prüfen, ob vielleicht durch feinere Mahlung der Schlacke die Wirkung derselben erheblich gesteigert werden konnte.

Laboratoriumsversuche machten dies in hohem Grade wahrscheinlich, und Vf. führte daher im Jahre 1885 eine sehr groſse Reihe von Vegetationsversuchen einerseits mit sehr fein gemahlener Schlacke, andererseits mit einem erheblich gröberen Produkte des gleichen Eisenwerkes aus. Beide Schlackenmehle erhielt er von der Firma H. und E. ALBERT in Biebrich.

In überraschender Weise ergaben die mit diesen Produkten ausgeführten Versuche, daſs mit der feineren Mahlung die Wirksamkeit der Thomasschlacke sich ganz auſserordentlich steigert. Vf. wird in kurzem die Einzelresultate seiner Versuche zusammenstellen und veröffentlichen; er

führt hier nur kurz als das Mittelergebnis derselben an, daſs, wenn man den Düngerwert der wasserlöslichen Phosphorsäure gleich 100 setzt, der Düngewert der Schlackenphosphorsäure

im staubfeinen Mehle (0,2 mm Mehl) sich auf 45
im groben Mehle (0,4 mm Mehl) sich auf 15

stellt.

Man würde also durch eine Düngung von $2^1/_4$ kg Schlackenphosphorsäure (in Form von staubfeinem Mehle) schon im ersten Jahre der Düngung denselben Effekt haben, als von 1 kg löslicher Phosphorsäure in Superphospaten, und da nun das Kilo Phosphorsäure in Form von 0,2 mm feinem Schlackenmehle zum Preise von 20 Pfg. im Handel angeboten wird, so wird die Anwendung einer dem Superphosphat gleichwertigen Menge von Schlackenmehl um ca. 20 p. c. billiger kommen, als die Anwendung von löslicher Phosphorsäure in Form von Superphosphat oder Präzipitat. Dazu kommt noch, daſs die Nachwirkung der $2^1/_2$ fachen Menge von Schlackenphosphorsäure im zweiten Jahre nach der Düngung voraussichtlich weit bedeutender sein wird, als die der Superphosphatphosphorsäure.

Endgültig gelöst ist die Frage der Schlackenmehldüngung durch diese Versuche durchaus noch nicht, es bleibt noch sehr viel in dieser Frage zu erforschen; die diesbezüglichen Arbeiten sind auch bereits eingeleitet, so daſs Vf. im Herbst dieses Jahres weitere sehr interessante Aufschlüsse wird bieten können. Auf grund seiner bisherigen Arbeiten aber kann Vf. jetzt schon das Folgende sagen:

1. 1 kg kostet lösliche Phosphorsäure im Superphosphat ca. dreimal so viel, als 1 kg Gesamtphosphorsäure in staubfeinem (0,2 mm) Thomasschlackenmehl, daher ist es sehr vorteilhaft, das Schlackenmehl an Stelle der Superphosphate zu verwenden.

2. Die Schlackenmehldüngung ist am meisten zu empfehlen auf Moorboden, Wiesenboden, Sandboden und allen kalkarmen Bodenarten; sie übt, so viel man bis jetzt weiſs, eine geringere Wirkung aus auf sehr kalkreichem Boden.

3. Die Schlackenmehldüngung ist besonders da zu empfehlen, wo man für eine auf mehrere Jahre hinaus dauernde Wirkung der Phosphorsäuredüngung zu sorgen hat.

Bei der Anlage von Luzernefeldern also wird das Thomasschlackenmehl sehr gute Dienste leisten, indem dasselbe es ermöglicht, einen für den Bedarf von vier bis fünf Jahren ausreichenden Phosphorsäurevorrat in den Boden zu bringen, ohne daſs, wie es bei so reichlicher Superphosphatdüngung geschehen würde, die Phosphorsäure im ersten Jahre eine zu starke Wirkung ausübt.

4. Man bringe von der Schlackenphosphorsäure $2^1/_2$ bis 3 mal so viel in den Boden, als man von wasserlöslicher angewendet haben würde, und man streue das Schlackenmehl möglichst frühzeitig aus. Bleibt dasselbe längere Zeit auf der Oberfläche des Bodens liegen, bevor es untergepflügt wird, so kann dies nur einen förderlichen Einfluſs auf die Wirksamkeit der Phosphorsäure haben.

5. Bei Düngungsversuchen mit Schlackenmehl vergesse man nicht, daſs ausschlieſsliche Anwendung von Phosphorsäure fast niemals eine rentable Wirkung äuſsert. Eine Beidüngung mit genügenden Mengen von Chilisalpeter (meist auch von Kalisalz, insbesondere bei Klee und auf Wiesen) ist fast immer erforderlich, um die Phosphorsäure, sei sie als lösliche oder als Schlackenphosphorsäure gegeben, zu ausgiebiger Wirkung zu bringen. (Fortschritte; Ind.-Bl. 23. 49 bis 50.)

Photographische Schmelzfarbenbilder mittels des Einstäubeverfahrens, von NATHANIEL WHITE. Zur Anfertigung des Diapositivs sollte man Gelatineplatten verwenden, da diese weicher sind, als nasse Platten. Eine gute Vorschrift für die lichtempfindliche hygroskopische Mischung (Chromatin) ist die folgende: 15 g Dextrin, 30 g Traubenzucker, 15 g doppeltchromsaures Kali, 2 Tropfen Glycerin, 360 ccm Wasser. Die zu überziehende Glasplatte wird mit Schlemmkreide gut gereinigt, mit obiger Mischung übergossen, auf Josefpapier zum Ablaufen gestellt und in einem Trockenschranke sehr langsam getrocknet. Luft von auſsen wird so viel als möglich abgehalten. Wenn die Temperatur unter 16° C. ist, erwärmt man mittels einer Weingeistlampe, doch nur so viel, daſs man die Platte noch gut mit der Hand anfassen kann, da sich bei stärkerer Erwärmung die empfindliche Schicht zersetzt. Nach dem Trocknen belichtet man die Glasplatte unter dem Diapositiv und entwickelt in einem halbdunklen Zimmer durch Aufstreuen von Schmelz- oder Emaillefarben. Letztere, aus stark-glänzendem Schwarz, Perlgrau und Purpurbraun bestehend, müssen bisweilen noch etwas feiner gerieben und durch ein sehr feines Linonsieb gesiebt werden.

Wenn man sehr dichte Bilder haben will, z. B. Transparentbilder, so verreibt man die Farbe mit etwas feuchtem Demerarazucker, welcher zufolge seiner hygroskopischen Natur ein dichtes Aufschichten der Farbe gestattet.

Nach dem Entwickeln legt man die Platte in ein Wasserbad und wechselt das Wasser so oft, bis alle gelbe Färbung verschwunden ist; dann übergieſst man sie mehrmals mit einer

Mischung gleicher Teile von Alkohol und Wasser und hierauf, während sie noch naſs ist, mit einer Mischung bestehend aus: 10 Tln. getrockneter Pottasche (man thut die Pottasche auf einen Zinnteller und stellt diesen in die Ofenröhre, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist), 15 Tln. reinem Quarzsande und 1 Tl. Holzkohle. Dies wird vorher zusammengeschmolzen, im sechsfachen Gewichte kochenden Wassers gelöst und filtriert. Nach dem Trocknen wird das Bild, wenn es auf derselben Platte bleiben soll, an den Rändern ausgeschnitten oder, wenn es auf eine andere Fläche übertragen werden soll, mit Ledercollodion überzogen und in der bekannten Weise übertragen. Zum Einbrennen bedient man sich eines verschlossenen Muffelofens. Zu empfehlen ist ein schrankförmiger, aus 26 mm dickem Eisen gebauter von 63 cm Höhe, 40 cm Breite und 53 cm Tiefe, welcher im Innern eine Anzahl Nuten hat, in denen die mit Kreidepulver bestreuten Thonplatten gleiten, auf welche die einzubrennenden Emailletafeln gelegt werden. Der ganze Muffelofen ist mit feuerfesten Steinen umkleidet, in der Vorderseite befinden sich Öffnungen, durch welche der Prozeſs beobachtet werden kann, und die sich durch viereckige Thoneinsätze verschlieſsen lassen. Beim Anlegen dieses Ofens lasse man diejenige Thür desselben, durch welche das Heizmaterial eingeschoben wird, auſserhalb des Raumes, in welchem das Einbrennen vorgenommen wird, anbringen, weil sonst, wenn sich diese Thür innerhalb dieses Raumes befindet, leicht Schwefelgase aus der Feuerung in die Muffel dringen und die Bilder verderben können. Das Feuer soll fünf bis sechs Stunden lang brennen und die Bilder nicht länger eingeschmolzen werden. Zur Beobachtung und Beurteilung des Feuers pflegen einige Praktiker sog. „Pyrometer“ anzuwenden oder auch kleine Porzellanscherben oder Emailleplatten, welche mit den gleichen Schmelzfarben bedeckt sind und während des Feuers ab und zu herausgenommen und beobachtet werden; doch hält Vf. die Pyrometer nicht für zuverlässig und auch die letztere Methode nicht für sicher, da es sehr schwer ist, auch bei Beobachtung aller Vorschriften, das Feuer überall gleichmäſsig einwirken zu lassen. Das eigene Urteil ist hier das zuverlässigste, und schon nach einiger Übung fällt es nicht schwer, den rechten Grad der Hitze mit bloſsem Auge zu beurteilen. Den Muffelofen öffne man nicht sogleich, nachdem das Emaillebild von der Thonplatte genommen wurde, sondern lasse ihn zuvor langsam, etwa 24—36 Stunden lang erkalten. Es kommt oft vor, daſs die Bilder nach dem Einbrennen trotz aller angewandten Sorgfalt ein mattes, trübes Aussehen haben. In diesem Falle müssen dieselben mit Fluſs überzogen und nochmals eingebrannt werden. Für eisenhaltige Farben ist folgendes Fluſsmittel zu empfehlen: gleiche Teile krystallisierter Borax, Mennige und zerstoſsenes Glas. Die Mischung schmilzt man in einem Schmelztiegel eine Stunde lang, gieſst sie in Wasser und reibt sie dann auf einer Glasplatte mit einem Glaspistill zu feinem Pulver. — Für goldhaltige Farben: 1 Tl. reinstes Kieselpulver, $1^1/_4$ Tl. Boraxglas, $^5/_8$ Tl. Mennige, geschmolzen und fein gepulvert wie oben. — Für silberhaltige Farben: 1 Tl. Sand, 2 Tle. Bleiglätte, 1 Tl. Boraxglas. — Als allgemeines Fluſsmittel: 4 Tle. Mennige und 1 Tl. reinstes Kieselpulver. Dies ist eine sehr weiche Glasur, es muſs dabei nur eine mäſsige Hitze angewendet werden, weil sich sonst die darunter liegenden Farben verflüchtigen. Schlieſslich sei noch in bezug auf das Einbrennen bemerkt, daſs die Resultate um so schöner ausfallen, je mehr die Glut bis zu einem gewissen Punkte gesteigert wird. (Phot. News; Phot. Arch. **27.** 97—99.)

Inhalt: Beckmann, Die VITALI'sche Reaktion zum Nachweise des Atropins 603. — Beebe, A. L., Redukt. v. Ferrilösungen durch amalgamiertes Zink- u. Platinblech 601. — Behrens, Th. H., Neue Methode der mikrochem. Mineralanalyse 601. — Coloriano, Bas. Kupferarseniat 595; Unters. üb. einige krystallis. Arseniate 595. — Escosura, L. de, Elektrol. Best. des Quecksilbers 602. — Henry, L., Malondinitril 596. — Herz, J., Analysen guter Biere 605. — Herzfeld, A., Quantit. Invertzuckerbestimm. 603. — Hess, O., Einwirk. von Bromacetophenon auf Phenylhydrazin 600. — Hood, J. J., Fabrikat. v. Chromaten und Dichromaten 605. — Isambert, F., Einwirk. v. Bleioxyd auf Chlorammonium 593; Phosphorpentasulfid 594. — Jörgensen, S. M., Konstit. der Platinbasen 601. — Löw, O., Formaldehyd und dessen Kondensation 598; Weiteres darüber 599. — Marquardt, L., Neues Verdickungsmittel der Mineralschmieröle 604. — Martinon, Einwirk. d. Wasserstoffsuperoxydes auf die Oxyde des Chroms 594. — Morawsky, Th., Öluntersuchung 604. — Mylius, E., Talleiochinreaktion 602. — Ramsay, W., und S. Young, Dampfdichte des Chloralalkoholates 597. — Rzehak, E. C. F., Fixation von Farbentönen auf Wolle 605. — Spohr, J., Einfl. der Neutralsalze u. der Temperat. bei der Inversion d. Rohrzuckers durch Säuren 601. — Stutzer, A., und O. Reitmair, Fuselbestimm. im Trinkbranntwein und in Spirituosen überhaupt 603. — Thomson, R. T., Best. v. Eisen u. Thonerde in mineral. Phosphaten u. Düngern 602. — Troost, L. u. S. Ouvrard, Doppelphosphate d. Thors, resp. Zirkons u. Kaliums 594. — Wagner, P., Wert des Thomasschlackenmehles als billigster Phosphordünger 606. — Weil, H., Kenntn. d. Diacetonamins 600. — White, N., Photograph. Schmelzfarbenbilder mittels des Einstäubeverfahrens 607.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 33. **Chemisches Central-Blatt.** 18. August 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Sp. U. Pickering, *Über Krystallwasser.* (J. Chem. Soc. **49.** 411—32.)

W. W. J. Nicol, *Über Krystallwasser.* Der Vf. spricht sich gegen eine Kritik aus, welche Sp. U. PICKERING (s. o.) an seinen Versuchen über die Molekularvolume der Salze in Lösungen geübt hat. Er hält die Genauigkeit seiner Versuche aufrecht und beharrt bei der Richtigkeit der daraus gezogenen Schlufsfolgerungen, welche letztere dahin gingen, dafs bei einem gelösten Salze das Krystallwasser von dem Lösungswasser nicht zu unterscheiden ist, indem beide dasselbe Volum haben, dafs dagegen das Konstitutionswasser in der Lösung ein merklich verschiedenes Volum von dem Lösungswasser besitzt. Hiernach erscheint es sicher, dafs das Krystallwasser in der Lösung nicht existiert, und dafs demnach in derselben kein Hydrat des Salzes existieren kann. Diese Ansicht stützt sich auf Übersättigungsversuche, indem der Vf. übersättigte Lösungen aus entwässerten Salzen und kaltem Wasser bereitete. Das Salz löste sich mit Wärmeentwicklung, aber ohne Bildung eines Hydrates. (Chem. N. **53.** 308. 25. [17.] Juni. London, Chem. Soc.)

W. A. Tilden, *Fehlerquellen bei der kalorimetrischen Untersuchung der Salze.* (Chem. N. **53.** 258. 28. [20.] Mai. London, Chem. Soc.)

Berthelot, *Über die Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen und Metalloxyde.* BERTHOLLET erklärte die Zersetzung der Ammoniaksalze durch die Flüchtigkeit dieser Base im Gegensatze zu der Feuerbeständigkeit der alkalischen Basen; diese Erklärung genügt indessen nicht, denn sie giebt keine Rechenschaft von der Unvollständigkeit der Reaktion durch die meisten Metalloxyde. Ebensowenig giebt sie Aufschlufs darüber, was geschehen mufs, wenn Wasser zugegen ist, d. h. also in allen denjenigen Fällen, wo das Ammoniak gelöst bleibt; endlich läfst sie es unerklärt, weshalb sich Kalk, Baryt und Strontian in Chlorammoniumlösungen lösen, während die Chloride des Calciums, Bariums und Strontiums durch Ammoniak nicht gefällt werden.

Bei Anwendung von Kali oder Natron in wässeriger Lösung müfste nach der Theorie von BERTHOLLET die Teilung der Säure zwischen Natron oder Kali und Ammoniak nach einem Verhältnisse erfolgen, welches von der Sättigungskapazität und der Menge der Basen abhängt. Nun hat aber der Vf. durch thermische Bestimmungen gezeigt, dafs das Natron das Ammoniak vollständig oder nahezu vollständig aus seinen verdünnten Lösungen verdrängt, also unabhängig von jeder Flüchtigkeit und der relativen Menge der Komposanten.

Ebenso wirkt Kalk in verdünnten Lösungen im Widerspruche mit dem früher angenommenen Prinzip der Unlöslichkeit. Es ist demnach nicht überraschend, dafs bei Mangel an Wasser Ammoniakgas entwickelt wird, da seine Verdrängung nicht eine Folge seiner Flüchtigkeit ist, sondern durch eine vorhergehende, davon unabhängige chemische Reaktion bewirkt wird.

Diese Reaktion besitzt einen besonderen Charakter, denn sie ist von einer Wärmeabsorption begleitet, und zwar ebensowohl, wenn das Ammoniak gelöst bleibt, als wenn es sich entwickelt.

Isambert (85. 323) hat dies dadurch erklärt, daſs die Ammoniaksalze teilweise dissociiert werden, z. B. Chlorammonium in Ammoniak und Salzsäure. Die Base wirkt daher zuerst nicht auf das Salz selbst, sondern auf die freie Säure. Durch die Neutralisation dieser Säure, welche das Ammoniaksalz im Gleichgewichte erhält, wird eine neue Menge des Chlorhydrates dissociiert, und so fort bis zur vollständigen Zersetzung.

Dies ist genau dieselbe Erklärung, welche der Vf. im Jahre 1873 (Essai de Mécanique chimique II. 708. 712. 717 und 718) für die totale und augenblickliche Umwandlung des gelösten und mit Kaliumcarbonat gemischten Ammoniumsulfates in Kaliumsulfat und Ammoniumcarbonat gegeben hat: eine Umwandlung, welche durch thermische Messungen konstatiert wurde, und welche ähnliche Reaktionen auf trocknem Wege erklärt. In allen Fällen dieser Art hängt der thermische Vorgang von zwei Bedingungen ab: von einer exothermischen Reaktion infolge der inneren Energien des Systemes (Einwirkung der zugesetzten Base auf diejenige Säuremenge, welche sich aktuell in freiem Zustande befindet) und einer endothermischen Dissociation infolge der kalorischen Wirkung des umgebenden Mittels, also durch fremde Energien, welche ohne Unterlaſs diejenige Komposante regenerieren, welche die erste Einwirkung bedingt.

Studiert man die Erscheinungen eingehend, so stöſst man auf Komplikationen, welche sich einer oberflächlichen Betrachtung entziehen. Dieses ist z. B. der Fall bei der Einwirkung der meisten Metalloxyde auf Ammoniaksalze; indessen ordnen sich diese Reaktionen doch der allgemeinen Regel unter, wenn man sich nicht bloſs auf die einfachsten Fälle beschränkt, sondern alle ins Auge faſst, deren Existenz konstatiert ist.

Beschränken wir uns auf die Zersetzung des Chlorammoniums durch Metalloxyde, so sind die dabei auftretenden sekundären Verbindungen sehr zahlreich, nämlich: 1. die Verbindungen des Ammoniaks mit Metalloxyden (Zink, Kupfer, Quecksilber, Silber etc.), wodurch häufig komplexe Basen, sowie deren Chloride und Chlorhydrate entstehen; 2. die Verbindungen des Chlorammoniums mit dem Metallchloride, welche für die meisten Chloride existieren; 3. die Verbindungen des Metalloxydes mit seinem eigenen Chlorid (Oxychloride des Magnesiums, Zinks, Bleies etc.).

Endlich ist zu beachten, daſs diese Verbindungen sich sowohl in wasserfreiem Zustande, sowie als Hydrate bilden können, da das Wasser ein notwendiges Produkt der Reaktion ist, indem das Ammoniumoxyd nicht in isoliertem Zustande existenzfähig ist, sondern sich sogleich in Wasser und Ammoniak dissociiert.

Durch die Bildung dieser sekundären Verbindungen kann die Reaktion aufgehalten werden, indem eine Teilung nach Maſsgabe der dabei entwickelten Wärme eintritt. Hierdurch erklärt es sich nach Isambert, daſs bei der Einwirkung von Kalk auf Chlorammonium bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak entwickelt wird, weil dasselbe mit dem Chlorcalcium verbunden bleibt; um es frei zu machen, muſs man die Dissociation des ammoniakalischen Chlorcalciums durch Temperaturerhöhung bewirken. Diese Dissociation absorbiert die von auſsen zugeführte Wärme, d. h. die fremde Energie. Es ist klar, daſs für jede Temperatur innerhalb der Grenzen, welche die beginnende Dissociation von der totalen Zersetzung trennen, eine bestimmte Spannung des Ammoniakgases und des Wasserdampfes existieren muſs. Dies ergiebt sich aus den Beobachtungen von Isambert über die Einwirkung von Bleioxyd auf Chlorammonium, welche sich übrigens im Prinzip von dessen Versuchen mit Chlorcalcium nicht unterscheiden, denn das Bleichlorid absorbiert ebenfalls Ammoniakgas und bildet nach H. Rose $4PbCl.3NH_3$. Bei dieser Reaktion wirken noch zwei andere Verbindungen mit, nämlich die Doppelsalze, welche durch Bleichlorid und Chlorammonium gebildet werden (André), und die Oxychloride des Bleies. Das Gleichgewicht, wodurch die Spannung des Ammoniakgases bei einer gegebenen Temperatur bewirkt wird, ist also zugleich durch die Bildung und die partielle Zersetzung dieser verschiedenen Verbindungen bedingt. In der That hat der Vf. bereits früher festgestellt, daſs jedesmal, wenn ein umkehrbares chemisches Gleichgewicht eintritt, dasselbe durch die aktuelle und nachweisbare Existenz gewisser dissociierter Verbindungen bestimmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur werden im allgemeinen nicht die ursprünglichen, bei dieser Temperatur in der Regel beständigen Verbindungen, sondern vielmehr die der sekundären Produkte von der Dissociation betroffen, und diese bestimmen dann das Gleichgewicht. Die Reaktionen zwischen den Oxyden und den Ammoniaksalzen geschehen im Einklange mit dieser Regel: Der Gleichgewichtszustand ist das Resultat des Zusammenwirkens der inneren Energien, welche Verbindungen mit der Tendenz zum Maximum der Wärmeentwicklung erzeugen und der fremden Energien, welche Zersetzungen und Dissociationen unter Absorption von Wärme bewirken. (C. r. 102. 1355 bis 1357. [15.*] Juni.)

3. Anorganische Chemie.

Terreil, *Über das käufliche Auripigment und die Enthaarung der Häute.* Das käufliche Auripigment ist nicht identisch mit dem gelben Arsentrisulfid. Es ist rot, wie Realgar oder Arsendisulfid, dessen Zusammensetzung es nahezu besitzt; doch enthält es immer kleine Mengen von Arsentrisulfid. Bei der Enthaarung der Häute verfährt man in zweierlei Weise.

Will man das Haar mit allen seinen Eigenschaften sammeln, so bringt man nur auf die Fleischseite der Haut einen Brei aus gelöschtem Kalk und Auripigment; wenn man jene aber verloren giebt, so werden die Häute ganz in ein Gemisch von Kalkmilch und Arsensulfid getaucht.

Die Reaktion, welche hierbei vorgeht, ist bekannt: das Kalkhydrat löst das Arsensulfid, wobei sich ein lösliches Sulfosalz bildet, welches auf das animalische Gewebe einwirkt und dasselbe so auflockert, daſs die Haare sich leicht entfernen lassen. In der Regel bemerkt man nach dem Enthaaren nichts Abnormes; wenn die Felle dagegen zuvor in Wasser getaucht werden, so zeigen sich nach der Enthaarung schwarze Flecke an denjenigen Stellen, welche im noch feuchten Zustande mit verrosteten eisernen Gegenständen in Berührung gekommen sind, oder auf den sich Rostteilchen angesetzt haben. In diesem Falle bildet sich an den betreffenden Stellen schwarzes Schwefeleisen; solche Flecke entstehen nur selten, wenn man alle Berührung mit Eisen vermeidet; sie kommen dagegen trotz aller Sorgfalt bei der Arbeit häufiger vor, wenn die behaarten Felle, bevor sie zum Gerber kommen, mit sogen. konservierenden Substanzen, welche mehr oder weniger eisenhaltig sind (Kochsalz, Alaun etc.), behandelt und dann getrocknet wurden. Unter diesen Bedingungen bilden sich auf der Haut und besonders an der Wurzel der Haare rostrote Punkte, welche beim Enthaaren in der oben erwähnten Weise durch Bildung von Schwefeleisen schwarz werden.

Besonders in neuester Zeit ist diese Fleckbildung so häufig aufgetreten, daſs die Gerber besonders bei der Fabrikation von weiſsgarem Leder und Maroquin dadurch sehr belästigt werden und die Ursache in der Unreinheit des benutzten Auripigments vermutet haben. Diese Annahme gewann durch Analysen des käuflichen Auripigmentes an Wahrscheinlichkeit, indem man darin oft 2—3 p. c. und noch mehr Verunreinigungen fand, welche hauptsächlich in dem aus Spanien kommenden Auripigment aus Quecksilbersulfid bestanden. Einige Analytiker haben in dem Auripigment nicht nur die Gegenwart von arseniger, sondern auch Arsensäure (?), und zwar in einem Falle bis zu 8 p. c. angegeben, mit der Bemerkung, daſs hierin wohl die Ursache der Fleckenbildung liegen könne, jedoch ohne dafür einen Beweis zu geben.

Der Vf. hat eine groſse Zahl von Auripigmentproben analysiert und dabei folgendes festgestellt.

Die in dem Auripigment vorhandenen nicht flüchtigen Substanzen variieren zwischen 0,30 und 1,50 p. c und steigen mitunter bis auf 2 p. c. Sie bestehen aus Schwefeleisen, Schwefelcalcium, Thon und Quarz. Das aus Spanien kommende Auripigment enthält Schwefelquecksilber, welches wie das Schwefelarsen flüchtig ist, mitunter allerdings in nicht bestimmbarer Menge, in einzelnen Fällen bis 2 p. c. Eine Probe wies sogar einen Gehalt von 6 p. c. auf. Alle Auripigmentsorten, welche der Vf. analysiert hat, gaben beim Behandeln mit siedendem Wasser eine farblose, hepathisch riechende Flüssigkeit, welche arsenige Säure und Calciumsulfarseniat enthält. Wurde diese Lösung sich selbst überlassen, so trübte sie sich unter Bildung eines gelben, an Arsentrisulfid reichen Niederschlages. Verdampft man sie zur Trockne, so setzt sich das Sulfarseniat an den Wänden der Schale in schönen, goldgelben Blättchen ab, welche mit arsenigsaurem Kalk, der während der Operation entstanden ist, gemischt sind. Chlorwasserstoffsäure erzeugt darin einen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid, und wenn man nach dem Filtrieren die Säure verdampft und den trocknen Rückstand glüht, so erhält man Chlorcalcium, welches leicht zu erkennen ist. Silbernitrat erzeugt in der Lösung einen rotbraunen, mehr oder weniger dunklen Niederschlag, je nach der Konzentration der Flüssigkeit; man könnte ihn demnach für Silberarseniat halten. Er ist aber in Wirklichkeit ein Gemenge von Silbersulfarseniat und -arsenit und hinterläſst bei der Behandlung mit Ammoniak schwarzes Schwefelsilber.

Der Kalk, welcher im Auripigment als lösliches Sulfarseniat vorhanden ist, scheint von den Gefäſsen herzurühren, in denen man das Präparat darstellt; es genügt in der That eine Spur dieser Base, um so viel Sulfosalz zu erzeugen, daſs es bei der Analyse leicht nachweisbar ist. Vf. hat sich davon überzeugt. Er stellte Schwefelsäure dar, indem er in einer Glasretorte ein Gemenge von pulverisiertem Schwefel und arseniger Säure

in dem Verhältnisse, wie beide Realgar bilden, zusammenschmolz. Das Produkt der Reaktion wurde mit siedendem Wasser behandelt und gab eine Lösung, welche Silbernitrat kaum bräunte. Der Versuch wurde wiederholt, indem man der Mischung 0,5 p. c. Calciumcarbonat zusetzte; auf diese Weise erhielt man durch Kochen des Produktes mit Wasser eine Lösung, wie sie die käuflichen Auripigmentsorten liefern. Nach Zusatz von 5 p. c. Kreide wurde ein Realgar erhalten, welcher mit siedendem Wasser eine gelbe Lösung giebt, die beim Abkühlen Calciumsulfarseniat und einen großen Überschuß von Arsentrisulfid abscheidet.

Das käufliche Auripigment enthält immer arsenige Säure, der natürliche Realgar weder arsenige Säure, noch lösliches Sulfarseniat. Endlich hat der Vf. festgestellt, daß das käufliche Auripigment niemals Arsensäure enthält.

Hieraus ergiebt sich, daß keine der im käuflichen Auripigment enthaltenen fremden Substanzen für sich allein bei Gegenwart von Kalk schwarze Flecke auf der Haut erzeugen kann. Zu bemerken ist übrigens, daß nicht alle Häute bei derselben Enthaarung fleckig werden.

Schließlich berichtet der Vf., daß er die Substanz, aus der die Flecke bestehen, isoliert hat. Zu diesem Zwecke wurden dieselben abgeschabt, mit Kalilauge gekocht, wodurch alles Organische zerstört wurde, und dann der Rückstand durch Waschen gereinigt. Es zeigte sich, daß es nichts anderes als Schwefeleisen war, und zwar frei von Quecksilber oder irgend einem anderen Metall. (Bull. Paris **45**. 484—87.)

Odin T. Christensen, *Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors.* Bekanntlich hat Nicklès früher angegeben, daß durch Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Äther auf Mangansuperoxyd sich Mangantetrachlorid bildet. Indessen hat später Pickering gezeigt, daß die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich eine andere sei, und daß sich dabei Manganidchlorid, Mn_2Cl_6, und nicht Mangantetrachlorid bildet; auch hat Vf. früher (**33**. 592; Journ. prakt. Chem. [2] **28**. 1—37) gezeigt, daß beim Versetzen einer Lösung von Mangansuperoxyd in Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem, pyrophosphorsaurem Natron sich ein Manganoxydsalz: $Mn_2{}^{VI}Na_2.2P_2O_7 + 10H_2O$ bildet; diese Beobachtung stimmt mit Pickering's Annahme überein.

Es erübrigte, zu beweisen, daß die ätherischen Lösungen, mit welchen Nicklès gearbeitet hatte, auch nur Mn_2Cl_6 enthalten. Dies ist dem Vf. gelungen, indem er in diesen Lösungen das Verhältnis zwischen der Anzahl von Manganatomen und wirksamen Chloratomen durch die jodometrische Methode bestimmte. Es hat sich bei vielen Versuchen gezeigt, daß das erwähnte Verhältnis gleich 1 : 1 ist und nicht gleich 1 : 2. Demnach enthielten die Lösungen Mn_2Cl_6 und nicht $MnCl_4$. Die Bedingungen, unter welchen die Lösungen dargestellt wurden, sollen später mitgeteilt werden, sowie nähere Angaben über die analytische Methode und die Resultate.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Mangansuperoxyd. welche Reaktion sehr gering ist, bildet sich auch nur Manganidfluorid Mn_2F_6 und nicht Mangantetrafluorid, wie Nicklès angiebt. Das von Nicklès dargestellte Doppelsalz mit Fluorkalium ist demnach nicht $2KF.MnF_4$, seine Zusammensetzung ist $4KF.Mn_2{}^{VI}F_6+2H_2O$, und es entspricht somit einer ganzen Reihe von Doppelsalzen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle, das Mangan durch Eisen, Chrom oder Aluminium oder durch Platinmetalle, und das Fluor durch andere Haloïde ersetzt werden können. Wenn Nicklès dem Kaliumsalz die Formel $2KF.MnF_4$ beigelegt hat, so lag dies darin, daß er nicht die wirksamse Fluormenge bestimmt hat.

Das Molekulargewicht von $2KF.MnF_4$ entspricht 247,2, während das von $4KF.Mn_2{}^{VI}F_6 + 2H_2O$ gleich 492,4, demnach beinahe das doppelte ist; die Prozentmenge von Kalium und Mangan ist somit für beide Formeln dieselbe; daß Nicklès kein Wasser angiebt, liegt darin, daß das Salz über 100° erhitzt werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Bestimmt man aber die wirksame Fluormenge durch die jodometrische Methode, so findet man nur die Hälfte von der Menge wirksamen Fluors, welches die Formel $2KF.MnF_4$ fordert, und genau die Menge, welche der Formel $4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$ entspricht. Zugleich giebt das Salz beim Erhitzen mit Bleioxyd in einem Luftstrome 2 Mol. Wasser ab.

Vf. hat das Salz $4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$ nach mehreren Methoden dargestellt, sowohl durch Lösen von Mangansuperoxyd oder reinem Manganoxyd in Flußsäure und Fällung mit Fluorkalium, als durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen der Schmelze mit flußsäurehaltigem Wasser.

Analog mit diesem Salz hat Vf. durch Lösen von Manganoxyd in Flußsäure und Fällung mit den respektiven Fluoriden auch $4NaF.Mn_2F_6$ und $4NH_4F.Mn_2F_6$, welche beide wasserfrei sind, dargestellt. Alle drei Alkalidoppelsalze sind rot und werden durch Wasser vollständig zersetzt.

Zum Vergleich hat er folgende Salze dargestellt, welche zum Teil schon früher von anderen Forschern untersucht waren: $4KF.Fe_2F_6 + 2H_2O$, durch Schmelzen von Eisenoxyd mit saurem flufssauren Kali und Auslaugen mit flufssäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Chromidfluorkalium: $6KF.Cr_2F_6$ auf analoge Weise, Chromidfluorkalium: $4KF.Cr_2F_6 + 2H_2O$, durch Fällen von Chromidfluorid in Flufssäure mit Fluorkalium dargestellt.

Aufserdem hat er Manganidfluorsilber: $2AgF.Mn_2F_6 + 14H_2O$ und Doppelsalze von Manganidfluorid mit Zink, Kobalt und Nickel dargestellt, welche der Formel $2ZnF_2.Mn_2F_6 + 8H_2O$ entsprechen und sehr gut krystallisieren.

Die erwähnten Alkalidoppelsalze von Manganidfluorid sind demnach den schon früher bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom analog, und die Analogie des Manganoxyds mit Aluminium-, Eisen- und Chromoxyd ist dadurch vollständig bestätigt; einige der Mangansalze entsprechen den natürlich vorkommenden Kryolithmineralien.

Wie bekannt, bildet sich beim Kochen einer Fluornatriumlösung mit Aluminiumoxydhydrat Kryolith und freies Natronhydrat, während umgekehrt beim Kochen von Kryolith mit Natriumlösung Fluornatrium entsteht. Einige Versuche haben gezeigt, dafs die Reaktion zwischen Fluornatriumlösung und Aluminiumoxydhydrat begrenzt ist. Diese Reaktion ist der Reaktion analog, welche zwischen Cyankalium und überschüssigem Eisenoxydhydrat stattfindet, bei welcher Ferridcyankalium gebildet wird:

$$Al_2O_6H_6 + 12NaF = Al_2F_{12}Na_6 + 6NaOH$$

und $$Fe_2O_6H_6 + 12KCy = Fe_2Cy_{12}K_6 + 6KOH$$ (Skraup).

Eisenoxydhydrat, Chromoxydhydrat und Manganoxydhydrat wirken gar nicht auf eine Fluornatriumlösung ein. (Journ. prakt. Chem. **34.** 41—44.)

Odin T. Christensen, *Über das Atomgewicht des Fluors.* Der Vf. hat das Manganidfluorid-Fluorammonium, $4NH_4F.Mn_2F_6$ (S. 612), welches sich rein darstellen läfst, benutzt, um das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen. Als Mittel aus vier Versuchen erhielt er für H = 1, F = 18,94 und für O = 16, F = 18,99 (also rund = 19,00). (Journ. prakt. Chem. **34.** 44—45.)

4. Organische Chemie.

L. M. Norton und **J. G. Holder,** *Oxydation von Benzol.* Das zur Untersuchung benutzte Benzol siedete zwischen 80,2 und 80,3° und hinterliefs bei letzterer Temperatur keinen Rückstand. Die Analyse ergab 92,20 p. c. C und 7,70 p. c. H (ber. 92,30 p. c. C und 7,70 p. c. H). Dafs es vollkommen frei von Toluol war, wurde dadurch nachgewiesen, dafs es bei lange fortgesetztem Sieden mit verdünnter Salpetersäure und ebenso mit einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure keine Spur von Benzoësäure gab. Carius erhielt bei der Einwirkung von Mangandioxyd und Schwefelsäure auf Benzol: Kohlensäure, Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure. Die Vff. wiederholten diese Oxydation unter abgeänderten Bedingungen. In drei grofse Flaschen wurden je 100 g Benzol gebracht und letzteres unter sorgfältiger Abkühlung mit einer Mischung von 600 g gewöhnlicher reiner Schwefelsäure und 120 g Wasser vermischt, wobei alle Erhitzung vermieden wurde. Hierauf setzte man in jede Flasche 100 g MnO_2 und liefs alles eine Woche lang unter häufigem Umschütteln stehen. Das unzersetzte Benzol wurde dann durch Destillation entfernt, die Säure nahezu mit Natron neutralisiert, die Flüssigkeit auf ein kleines Volum gebracht und mit Äther behandelt, welcher eine organische Säure extrahierte. Diese erwies sich als identisch mit der Benzoësäure. Die Ausbeute war aber gering. Das andere Oxydationsprodukt war Kohlensäure, doch die Bildung von Ameisensäure und Phtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Weiter wurde die Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure auf Benzol geprüft. Meissner und Shepard hatten hierbei Bernsteinsäure und Kohlensäure erhalten. Benzol und PbO_2 wurden in einer Flasche gemischt und Schwefelsäure (von 1,56) durch einen Tropftrichter allmählich zugesetzt. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, welche man zuletzt durch mäfsiges Erhitzen vollendete. Nach zwölf Stunden wurde das unzersetzte Benzol abdestilliert, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und filtriert. Der schwarze Rückstand bestand meist aus PbO_2 und $PbSO_4$ und enthielt keine organische Säure. Die klare Lösung behandelte man mit Bariumcarbonat im Überschufs, filtrierte und verdampfte das Filtrat zur Trockne. Man erhielt ein in Wasser lösliches Bariumsulfat mit 36,50 p. c. Barium, übereinstimmend mit dem Gehalt des Bariumbenzols. Die von diesem Salze ab-

geschiedene filtrierte Flüssigkeit zeigte alle physikalischen Eigenschaften der Benzoësäure; die Ausbeute war gröſser, als bei den Versuchen mit Mangandioxyd. Kohlensäure wird hier ebenfalls in gröſserer Menge entwickelt.

Die Angaben über das Verhalten des Benzols gegen Kaliumpermanganat sind abweichend. Berthelot erhielt mit alkalischem Permanganat Oxalsäure, Adrienz in saurer Lösung Ameisensäure. Jedenfalls ist die Einwirkung sehr schwach. Eine neutrale Lösung von Permanganat greift das Benzol in zwei Wochen noch nicht merklich an; eine saure Lösung oxydierte in zwölf Tagen etwa den vierten Teil des angewendeten Benzols. Doch die Vff. konnten weder die Bildung einer festen, noch einer flüssigen Substanz nachweisen; endlich war sechsstündiges Sieden von Benzol mit alkalischer Permanganatlösung ohne Einwirkung.

Endlich wurde die Oxydation durch Kochen mit PbO_2 und verdünnter Salpetersäure versucht. Nach 60 Stunden erhielt man nach der Entfernung des unzersetzten Benzols aus der verdünnten Säure eine Krystallkruste, welche nur aus Oxalsäure bestand. Leeds hatte durch Oxydation des Benzols mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Oxalsäure erhalten. (Chem. N. **54**. 7—8. 2. Juli.)

L. M. Norton und **R. L. Chase**, *Über Äthylorthotoluidine.* Diese Verbindungen wurden von Reinhardt und Städel (Ber. Chem. Ges. **16**. 29) bereits dargestellt. Die Vff. lieſsen gleiche Moleküle Äthyljodid und o-Toluidin aufeinander einwirken und erhielten das Monoäthylorthotoluidin als ein dünnflüssiges gelbliches Öl, welches beim Aufbewahren allmählich rot wird; es siedet bei 204—206° und bleibt noch bei —15° flüssig. Spec. Gew. 0,5934 bei 15,5°, gegen Wasser von derselben Temperatur. Durch weitere Einwirkung von überschüssigem Äthyljodid auf die Monoäthylverbindung wurde *Diäthylorthotoluidin* als ein durchsichtiges Öl erhalten, welches bei 203—208° siedet. (Amer. Chem. Journ. **7**. Nr. 2; Chem. N. **54**. 8—9. 2. Juli.)

L. Cuisinier, *Die Glykase und die Verzuckerung des Stärkemehls.* Die so oft beschriebenen Eigenschaften der Malzdiastase genügen nicht zur Erklärung der Verflüssigung des Stärkemehls in den Pflanzen und namentlich im Getreide; wenn man nämlich den löslichen Anteil des Gersten- oder Maismehls untersucht, so findet man, daſs der darin enthaltene Zucker hauptsächlich Dextrose ist. Wie kann man aber, wenn die Zuckerbildung eine Folge der Einwirkung der Diastase im Samen ist, die Gegenwart dieser Zuckerart mit der wohlbekannten Eigenschaft der Diastase, die Stärke in Maltose und Dextrin zu verwandeln, in Übereinstimmung bringen? Diese Frage hat sich Vf. seit langer Zeit vorgelegt. Entweder muſs man annehmen, daſs die Malzdiastase auf die nicht verkleisterte Stärke eine andere Wirkung ausübt, als auf den Stärkekleister, oder daſs im lebenden Korne eine besondere Diastase vorhanden ist, welche jene besondere Wirkung auf die Stärke hat. Die Versuche sprechen für die letztere Ansicht.

Wenn man durch die bekannten Mittel alle Einwirkungen der organisierten Fermente verhindert, und zerkleinertes, in Wasser verrührtes Malz einer niedrigeren als der Verkleisterungstemperatur, also einer solchen von 40—50° aussetzt, so bemerkt man, daſs eine wirkliche Verflüssigung des Stärkemehls stattfindet, und daſs, wenn diese nach einiger Zeit vollendet ist, der Saft bei der Untersuchung ausschlieſslich Dextrose oder Traubenzucker enthält. Bei diesem Versuche geschieht die Verflüssigung erheblich langsamer, als wenn die Stärke vorher in Kleister verwandelt ist, aber sie ist dagegen viel energischer. Wenn man statt des zerkleinerten Malzes nicht gekeimtes Getreide ähnlich behandelt, so entsteht ebenfalls nur Dextrose, aber die Verflüssigung des Stärkemehls geht bei ungekeimtem Getreide viel langsamer vor sich, indessen kann man sie durch Zusatz von wenig zerkleinertem Malz ebenso schnell bewirken.

Aus diesen Versuchen kann man auf das Vorhandensein des Zuckerferments oder der *Glukase* in dem ungekeimten Getreide, sowie auf die Entstehung einer verflüssigenden Diastase, der Maltose, beim Keimen, schlieſsen. Des Vf.s Versuche haben dies bestätigt und auſserdem zur Entdeckung der Glykase in den Organen und besonders den Samen vieler Pflanzenarten geführt, mögen dieselben Stärke enthalten oder nicht. Die in den trockenen Körnern wenig entwickelte Glykase entwickelt sich darin beim Einweichen in kaltem Wasser; man findet sie dann im Weichwasser, aber hauptsächlich in dem festen Teile des eingeweichten Kornes.

Um nun auch noch den Einfluſs der Form der Stärke auf die Traubenzuckerumwandlung zu erkennen, hat Vf. folgende Versuche mit Stärkekleister angestellt.

Als ein Gemisch von Kleister und geweichtem, gut gewaschenem Maismehl bei einer Temperatur von weniger als 60° C. sich selbst überlassen wurde, beobachtete Vf. nur eine geringe Verzuckerung des Kleisters. Als Vf. diesem Gemisch unter denselben Verhältnissen Malz in groſser Menge zusetzte, verflüssigte sich der Kleister sehr rasch, ergab aber im Safte vorzugsweise Dextrin und Maltose. Endlich, als nur eine sehr geringe Quan-

tität Malz zugefügt wurde, geschah die Verflüssigung langsam und ergab einen an Dextrose reichen Saft.

Die Versuche beweisen, dafs, um eine Umwandlung in Traubenzucker zu erreichen, man nur sehr wenig Malz anwenden mufs, dafs man dann aber diese Wirkung ebenso wohl mit rohem als mit verkleistertem Stärkemehl erreichen kann.

Ein eigentümliches Verhalten der durch diese Glykaseverzuckerung erhaltenen Säfte besteht darin, dafs sie sehr kräftig krystallisieren, wenn sie auf 40° B. eingedampft und mit etwas gewöhnlicher Glykase angesetzt werden. Die so erhaltenen Krystalle (Massés) enthalten fast ausschliefslich vergärungsfähigen Zucker und nur 1—2 p. c. Dextrin. Vf. wird demnächst auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses neuen Zuckerstoffes zurückkommen.

Die Entdeckung der Glykase wirft einiges Licht auf einige mit der Vergärung des rohen Stärkemehls in Gegenwart von Malz und Bierhefe zusammenhängende Fragen. (La Sucrerie indigène **27**. Nr. 9; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **23**. 276—77. April.)

A. Zega und **K. Buch**, *Über die Einwirkung von Anilin auf Orcin.* Hatschek und Zega (**86**. 275) haben gezeigt, dafs das Resorcin und das Hydrochinon mit dem p-Toluidin, also mit einem der nächst höheren Homologen des Anilins ganz ebenso reagieren, wie mit diesem selbst. Da es andererseits von Interesse war, das Verhalten von Homologen der Dioxybenzole zum Anilin festzustellen, so wurde das Orcin gewählt. Dieses verliert nun in der That durch Anilin eine Hydroxylgruppe nach der anderen und geht somit zuerst in ein Oxyamin, dann in ein Diamin über. Diese Metamorphosen des Orcins sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

$$C_7H_6<{OH \atop OH} \cdot C_7H_6<{OH \atop NH(C_6H_5)} \cdot C_7H_6<{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}.$$

Das erste Umwandlungsprodukt, Phenylmetaoxytolylamin, krystallisiert aus Benzolpetroleumäther in kleinen, aus einer Mischung von verdünntem Weingeist und Essigsäure in grofsen dicken Nadeln; Schmelzpunkt 79°, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, sowie in verdünnter Kali- und Natronlauge. Das salzsaure Salz bildet ein weifses, krystallinisches, leicht zersetzliches Pulver.

Das zweite Produkt, das Diphenylmetatoluylendiamin, krystallisiert in nur wenig deutlichen Nadeln, Schmelzpunkt 105°; wird von Alkohol, Äther, Benzol in der Kälte spärlich, beim Erwärmen leicht gelöst.

Folgende Derivate wurden dargestellt: die Diacetylverbindung, $C_{19}H_{16}(C_2H_3O)_2N_2$, Schmelzpunkt 160°; Dibenzoylverbindung, $C_{19}H_{16}(C_7H_5O)_2N_2$, Schmelzpunkt 190°; Dinitrosoverbindung, $C_{19}H_{16}(NO)_2N_2$, Schmelzpunkt gegen 170°; Dimethylderivat, $C_{19}H_{16}(CH_3)_2N_2$, Schmelzpunkt gegen 124°. (Journ. prakt. Chem. **33**. 538—48, Anf. Juni. Zürich.)

W. H. Perkin und **Gustav Bellenot**, *p-Nitrobenzoylessigsäure und einige Derivate.* Wegen der Schwierigkeit, den Benzoylessigsäureäther frei von Acetophenon und anderen Verunreinigungen zu erhalten, sind die Resultate sehr unbefriedigend, wenn man das Nitroderivat direkt daraus darstellt; die Vff. haben deshalb die p-Nitrobenzoylessigsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.CH_2.COOH$, aus p-Nitrophenylpropiolsäure durch Verbindung des p-Nitrozimmtsäureäthers mit Brom und Behandlung des Produktes mit alkoholischem Kali dargestellt.

Die Umwandlung der p-Nitrophenylpropiolsäure in p-Nitrobenzoylessigsäure wird durch Auflösen der ersteren (50 g) in 80—85prozentiger Schwefelsäure (2—3 kg) und 15stündiges Erwärmen auf 35—40° bewirkt. Die reine Säure krystallisiert aus Benzin in mikroskopischen Nadeln und schmilzt bei 135°, wobei sie sich in p-Nitroacetophenon und Kohlensäure zersetzt, eine Zersetzung, welche auch beim Kochen mit Wasser eintritt. Wegen ihrer Unbeständigkeit ist die Darstellung von Metallsalzen schwierig.

p-Nitrobenzoylessigsäuremethyläther krystallisiert aus Alkohol in monoklinen, bei 106—107° schmelzenden Prismen und giebt bei der Behandlung mit Natriummethylat oder -äthylat ein Mononatriumderivat von bemerkenswerter Beständigkeit. Diese Verbindung wird durch Erhitzen mit Benzylchlorid und etwas Alkohol in geschlossenen Röhren auf 150° in *p-Nitrobenzoylbenzylessigsäuremethyläther* umgewandelt, welcher aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 57° schmelzenden Blättern krystallisiert.

p-Nitrobenzoylessigsäureäthyläther krystallisiert aus einem Gemisch von Benzin und leichtem Petroleum in monoklinen Prismen, die bei 75° schmelzen; er löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus unverändert durch Säuren wieder gefällt. Das Natriumderivat kann im reinen Zustand mittels Natriumäthylat erhalten werden; es krystallisiert aus siedendem Alkohol in kleinen orangegelben Nadeln und kann ebenso gut aus Wasser umkrystallisiert werden; von ihm wurden verschiedene Metallderivate dargestellt.

p-Nitrobenzoyläthylessigsäureäthyläther, dargestellt durch Einwirkung von Äthyljodid auf das Natriumacetat, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättern, die bei 39—40° schmelzen. Das entsprechende Allylacetat, dargestellt durch Einwirkung von Allyljodid, schmilzt bei 45—46°. Alle Versuche, die Säuren aus diesen Salzen durch Hydrolyse darzustellen, waren erfolglos.

Der *p-Nitrobenzoylbernsteinsäureäthyläther*, $(C_6H_4.NO_2)_2.(C_2H_2.COOC_2H_5)_2$, erhalten durch Behandlung von p-Nitrobenzoylnatriumessigsäureäthyläther mit Jod, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Gas auf eine ätherische Lösung von p-Nitrobenzylessigsäureäthyläther wurde das Isonitrosoderivat erhalten; es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 220° schmelzenden Nadeln. (Chem. N. **53**. 237. 14. [6.] Mai. London. Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 440.)

W. R. Hodgkinson, *Einwirkung von Natrium auf Äthersalze der Phenylessigsäure.* In dieser Arbeit lenkt der Vf. die Aufmerksamkeit besonders auf die feste Substanz, welche in geringen Mengen bei der Einwirkung von Natrium auf Phenylessigäther (Phenylacetat) entsteht, und welche bereits in einer früheren Arbeit (**80**. 402) erwähnt worden ist. Die Produkte der Reaktion sind: Essigsäureäthyläther, ein Öl von der Formel $C_{18}H_{20}O_2$, Phenylessigsäure und der fragliche feste Körper. Die Reaktion verläuft zwischen 6 Mol. Phenylacetat und 2 Atomen Natrium, allein es ist schwer, so große Mengen Natrium ohne zu starkes Erhitzen zu lösen, und deshalb ist es besser, 8 Mol. Phenylacetat auf 2 Atome Natrium zu nehmen.

Das Öl $C_{18}H_{20}O_2$ ist keine einheitliche Substanz, es zersetzt sich beim Destillieren, selbst unter vermindertem Drucke, in zwei Substanzen von hohem Siedepunkte, wobei Wasser austritt. Wenn das Rohprodukt mit alkoholischem Kali behandelt wird, so giebt es Phenylessigsäure und ein mehr beständiges Öl. Dieses besteht hauptsächlich aus einer bei 320—325° siedenden Substanz und hat die Zusammensetzung des Dibenzylketons; solch ein Keton entsteht auch durch Hydrolyse von *Äthylphenacetophenacetat* $C_6H_5.CH_2.CO.CH.C_6H_5.COOC_2H_5$.

Die feste Substanz, welche zugleich mit dem Öl entsteht, hat die Formel $C_{24}H_{18}O_3$. Sie ist keine Säure, obgleich sie anscheinend in Lösung in Form eines Natriumderivates erhalten wird, wenn man das Rohprodukt mit Wasser erhitzt. Allein sie wird leicht aus dieser Lösung gefällt durch Absorption der atmosphärischen Kohlensäure. Sie ist wenig löslich in Wasser und ohne Wirkung auf Reagenspapier. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Sie löst sich in einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat ohne Kohlensäureentwicklung; ebenso auch in verdünnter Kalilauge; in Schwefelsäure ist sie wenig löslich und wird durch Wasser daraus gefällt. Sie reagiert mit Ammoniak und Hydroxylamin und wird durch Erhitzen mit Wasser auf 210° nicht angegriffen. Sie läßt sich schwer oxydieren und giebt ein Produkt, welches keine Säure ist. Sie schmilzt bei 175° und erstarrt zu einer glasigen Masse, welche bei 100° erweicht, krystallinisch wird und unter 175° schmilzt.

Der Vf. ist der Ansicht, daß diese Substanz durch eine gleichzeitig verlaufende Reaktion entsteht, welche der in neuerer Zeit von Baeyer mit Natronmalonsäureäther beobachteten ähnlich ist; demnach würde sie ein Triphenylphloroglucin, $(C_6H_5)_3C_6H_3O_3$, sein, in welchem sich 3 Mol. Natriumphenylessigäther zu Triphenyltrinatriumphloroglucin unter Austritt von 3 Mol. Alkohol kondensiert haben. Wirkt das Natrium bei 140—150° auf überschüssigen Phenylessigäther, so entsteht Phenacetophenylnatriumessigäther.

Der Vf. hat auch die Einwirkung von Natrium auf die Äthersalze der Toluylsäuren untersucht; die Para- und Metaverbindung scheint in etwas komplizierter Weise zersetzt zu werden; die Orthoverbindung aber giebt Äthylessigäther und ein Keton $C_{14}H_{10}O$. (Chem. N. **53**. 211. 30. [15.] April. London, Chem. Soc.)

C. Graebe und **Ph. Guye**, *Über Diphtalylbildung.* Die Vff. haben früher (Ber. Chem. Ges. **17**. 2851) mitgeteilt, daß das Diphtalyl beim Erhitzen von Phtalid mit Phtalsäureanhydrid durch Kondensation unter Wasserabspaltung entsteht. Sie haben diese Reaktion weiter verfolgt, um 1. die Bedingungen, bei denen die Diphtalyldarstellung am besten gelingt, zu ermitteln, und 2. um diese Kondensation zu verallgemeinern. Zu diesem Zwecke haben sie dieselbe auf einige substituierte Phtalsäuren und Phtalide, sowie auf Phtalimid und Phtalimidin ausgedehnt. (Lieb. Ann. **233**. 241—48.)

Alfr. Rée, *Über β-Sulfophtalsäure, β-Oxyphtalsäure und β-Chlorphtalsäure.* I. *β-Sulfophtalsäure*, $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2 + H_2O$. Darstellung derselben durch Oxydation der Dinitronaphtolsulfosäure aus Naphtolgelb S und aus Phtalsäureanhydrid. Eigenschaften. Salze. Einfach- und zweifachsaures Bariumsalz; Kaliumsalze; Ammoniumsalze; das Ammoniaksalz der Phtalimidsulfonsäure. Verhalten der β-Sulfophtalsäure gegen Phosphorchlorid. Sulfophtalsäuremonochlorid, $C_6H_3(CO_2H)_2SO_2Cl$; Sulfophtalsäuretrichlorid,

$C_6H_3(COO.CCl_2)SO_2Cl$; Chlorphtalylchlorid, $C_6H_3Cl(COO.CCl_2)$. Überführung der β-Sulfophtalsäure in Trimellithsäure.

II. *β-Oxyphtalsäure*, $C_6H_3(OH).(CO_2H)_2$. Methyläther, $C_6H_3(OH)(CO_2.CH_3)_2$. Oxyphtalimid und Oxyphtalid, $C_6H_3(OH)(COO.CH_3)_2$.

III. *β-Chlorphtalsäure*. Deren Methyläther $C_6H_3Cl(CO_2.CH_3)_2$ und Äthyläther, $C_6H_3Cl(CO_2.C_2H_5)_2$; β-Chlorphtalimid, $C_6H_3Cl(C_2O_2.NH)$; β-Chlorbenzoylbenzoesäure, $C_6H_3Cl(CO.C_6H_5)(CO_2H)$. Chloranthrachinon. (Lieb. Ann. **233**. 216—40. Mai. Genf; Journ. Chem. Soc. **49**. 510—22.)

Léon Roux, *Über die Einwirkung von Chloraluminium auf die Haloidderivate des Naphtalins.* Friedel und Crafts haben gezeigt, daſs Naphtalin durch Chloraluminium rasch zersetzt wird; bei ziemlich hoher Temperatur (Destillation des Naphtalins über Chloraluminium) bilden sich hierbei Benzol und Hydrüre des Naphtalins, bei niedriger Temperatur Dinaphtalyl und Hydrüre desselben. Letztere Zersetzung tritt indessen unter 150° nicht ein. Der Vf. hat das Chloraluminium nicht auf Naphtalin selbst, sondern auf die Haloidderivate desselben zur Einwirkung gebracht.

Einwirkung von Chloraluminium auf α-Bromnaphtalin. Das α-Monobromnaphtalin entsteht leicht, wenn man Bromnaphtalin in Schwefelkohlenstoff löst und mit Brom behandelt. Es bildet eine fast farblose, bei 280° siedende Flüssigkeit, welche erst in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt und erst bei 4—5° wieder schmilzt. Es ist nahezu rein und enthält keine Spur der isomeren β-Verbindung.

Durch Chloraluminium wird dieses Bromnaphtalin leicht zersetzt; erhitzt man beide eine halbe Stunde lang auf 100°, so bildet sich ein dicker schwarzer Teer, und Bromwasserstoff entweicht. Bessere Resultate erhält man bei niedriger Temperatur, wenn man das Bromnaphtalin in Schwefelkohlenstoff löst und frisch sublimiertes Chloraluminium zusetzt. Man erhitzt die Mischung so, daſs der Schwefelkohlenstoff langsam zu sieden beginnt, und erhält diese Temperatur ungefähr eine Stunde lang, wobei man den Ballon häufig umschüttelt. Die Masse wird rasch schwarz, aber nicht dick, auch entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge Brom- und Chlorwasserstoff. Das Produkt gieſst man dann in Wasser, wodurch sich eine dünnflüssige, aufschwimmende und eine dicke teerige Schicht bildet. Die erstere entfärbt sich beim Schütteln mit Wasser fast vollständig; man dekantiert das Wasser, verjagt den Schwefelkohlenstoff im Wasserbade und unterwirft das Produkt der fraktionierten Destillation. Zuerst geht eine kleine Menge Naphtalin über, dann steigt das Thermometer rasch; man sammelt das bei 270—300° Siedende, wonach nur noch eine geringe Menge eines bei 300—340° siedenden Produktes übrig bleibt, welches rasch erstarrt. Die Fraktion 270—300° erstarrt bei der Abkühlung zu einer teigigen Masse, welche man zuerst in Leinwand und dann zwischen Flieſspapier ausdrückt, um das überschüssige flüssige Bromnaphtalin abzuscheiden. Auf diese Weise erhält man ein weiſses Produkt, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren ungefähr 15 p. c. von dem angewendeten Bromnaphtalin ausmacht. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_7Br$, Dampfdichte 7,09 (ber. 7,17). Dieser Körper ist das *β-Monobromnaphtalin*, von welchem weiter unten zu sprechen ist.

Die Fraktion 300—340° besitzt nach dem Reinigen mit Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_6Br_2$, ist aber nicht homogen, sondern scheint ein Gemenge mehrerer Dibromnaphtaline zu sein. Durch mehrere Krystallisationen kann man eine kleine Menge eines bei 140° schmelzenden Körpers isolieren, während der Rest, welcher immer noch mehrere Dibromnaphtaline enthalten kann, zwischen 60 und 70° schmilzt.

Endlich wurde die teerige Substanz destilliert, welche durch Einwirkung von Chloraluminium auf Monobromnaphtalin entstanden ist (s. o.). Bis 350° ging eine geringe Menge der eben bezeichneten Produkte über. Zuletzt blieb im Destillationsgefäſse ein schwarzer Teer zurück, welcher beim Abkühlen sehr hart wurde, sich aber nicht ohne Zersetzung destillieren lieſs.

Die interessanteste Thatsache, die sich aus diesen Versuchen ergiebt, ist die molekulare Umwandlung des α-Bromnaphtalins in die isomere β-Verbindung.

β-Monobromnaphtalin. Krystallisiert in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen des orthorhombischen Systems; spez. Gew. 1,605 bei 0°, Schmelzpunkt 59°, Siedepunkt 280 bis 285°; sehr löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und siedendem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol (bei 20° in 16 Tln. Alkohol von 92 p. c.). Mit Pikrinsäure giebt es eine Verbindung, welche aus Alkohol in feinen, citronengelben, bei 79° schmelzenden Nadeln krystallisiert und bei 20° in 17 Tln. Alkohol von 92 p. c. löslich ist.

Die molekulare Umwandlung des α-Bromnaphtalins in die β-Verbindung durch Chloraluminium läſst annehmen, daſs man letztere durch direkte Bromierung bei Gegenwart von

Chloraluminium gewinnen könnte. Dies ist aber nicht der Fall. Man erhält vielmehr immer nur das α-Bromnaphtalin, sowohl beim Bromieren in Schwefelkohlenstoff, als auch durch direktes Erhitzen im Wasserbade.

Einwirkung von Chloraluminium auf α-Chlornaphtalin. Letzteres war durch Einleiten von Chlor in gelinde erwärmtes Naphtalin dargestellt und das Produkt durch Behandlung mit alkoholischem Kali und Destillation gereinigt worden, wobei man nur die bei 250—260° siedende Fraktion auffing. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz und giebt mit Pikrinsäure eine Verbindung, welche in citronengelben, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Löst man es in Schwefelkohlenstoff und erhitzt es zwei Stunden lang mit Chloraluminium, so schwärzt es sich rasch und entwickelt eine sehr geringe Menge Chlorwasserstoff. Durch Behandlung der Masse mit Wasser und Destillieren erhält man, nachdem der Schwefelkohlenstoff übergegangen ist, zuerst eine kleine Menge Naphtalin, dann fast die ganze Menge des unzersetzten Naphtylchlorids und zuletzt nur eine ziemlich geringe Menge eines schwarzen, nicht destillierbaren Teers. Der Teil, welcher zwischen 250° und 260° übergeht, erstarrt in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht, giebt aber mit Pikrinsäure eine Verbindung, welche dem Aussehen nach mit dem Pikrat des α-Chlornaphtalins identisch ist, indessen bei etwas niedrigerer Temperatur schmilzt. Die Resultate werden glatter, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet und das Gemenge des Monochlornaphtalins mit 20 p. c. seines Gewichts Chloraluminium im Wasserbade erhitzt. Wird das Produkt mit Wasser behandelt und die Masse durch Schwefelkohlenstoff erschöpft und destilliert, so erhält man beim Destillieren etwas Naphtalin und dann eine ziemlich geringe Menge eines bei 260° siedenden Produktes. Diese bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Fraktion krystallisiert in Eis und Kochsalz. Die durch Abpressen und Umkrystallisieren oder Sublimieren gereinigten Krystalle bilden kleine perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 58° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_7Cl$; es ist also dem Schmelzpunkte nach *β-Chlornaphtalin.*

Auch hier hat also eine molekulare Umwandlung der α-Verbindung in die β-Verbindung stattgefunden.

Diese bei niedriger Temperatur erfolgende Umwandlung läfst sich für das Chlornaphtalin z. B. erklären, wenn man annimmt, dafs die metallorganische Verbindung, welche nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\!<\!{}^{Cl(\alpha)}_{H} + Al_2Cl_6 = C_{10}H_6\!<\!{}^{Cl(\alpha)}_{Al_2Cl_5(\beta)} + HCl$$

entstanden ist, sich nach dem Schema:

$$C_{10}H_6\!<\!{}^{Cl(\alpha)}_{Al_2Cl_5(\beta)} = (C_{10}H_6)'' + Al_2Cl_6$$

zersetzt, und dafs das dabei freiwerdende zweiwertige Radikal $(C_{10}H_6)''$ sich wieder mit den Elementen der Chlorwasserstoffsäure verbindet, aber so, dafs dadurch eine β-Verbindung entsteht:

$$(C_{10}H_6)'' + HCl = C_{10}H_6\!<\!{}^{H}_{Cl(\beta)}.$$

Für das Bromnaphtyl würden die Formeln analog zu schreiben sein.

Einwirkung von Chloraluminium auf α-Jodnaphtalin. Letzteres wurde durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbernaphtyl in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 305°, welche in der Kältemischung nicht erstarrt und mit Pikrinsäure eine in goldgelben Nadeln krystallisierende, bei 127° schmelzende Verbindung giebt.

Wird es in Schwefelkohlenstofflösung mit Chloraluminium ungefähr eine Stunde lang erhitzt, so wird die Masse rasch intensiv violett, infolge der Abscheidung reichlicher Mengen von Jod, wobei sich nur eine sehr unbedeutende Menge Jodwasserstoff entwickelt. Nach dem Behandeln mit Wasser, Schütteln mit Natriumhyposulfitlösung und Abscheiden des Schwefelkohlenstoffes erhält man beim Destillieren ziemlich viel Naphtalin und dann bei 290—320° etwas unzersetztes Naphtyljodid; im Apparate bleiben nur noch teerige, nicht destillierbare Massen zurück. Die flüssige Fraktion 290—320° erstarrt in einer Kältemischung nicht; es scheint also, dafs in diesem Falle keine molekulare Umwandlung stattgefunden hat; die einzigen Zersetzungsprodukte sind: Jod und Naphtalin, aufser den erwähnten nicht destillierbaren teerigen Substanzen.

Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von α-Bromnaphtalin und Toluol. Hierbei findet eine Übertragung des Broms von Naphtalin auf das Toluol statt; es entstehen hierbei nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7Br + C_7H_8 = C_{10}H_8 + C_7H_7Br$$

Naphtalin und ein Gemenge von mehreren Bromtoluolen. (Bull. Paris **45**. 510—21.)

Kleine Mitteilungen.

Das Verkupfern der Metalle, von M. Herzog. Der Vf. giebt eine Zusammenstellung guter Vorschriften für das Verkupfern von Metallen, aus welchen wir nach dem „Metallarbeiter" das Folgende entnehmen.

Ein in Frankreich viel praktiziertes Verkupferungsverfahren für Eisen, namentlich für Gußeisen, soll zuerst angegeben werden. Bekanntlich ist die Oberfläche von Gufseisen durch Abbeizen mit Säure und sonstige Reinigung sehr schwer in einen solchen Zustand zu versetzen, dafs sie durch Eintauchen in Kupferlösung einen vollständig deckenden Überzug annimmt. Überzieht man jedoch das Gufseisen, bevor es der elektrochemischen Verkupferung unterworfen mit, mit einem sehr flüssigen und rasch trocknenden Firnis, so wird nicht allein das Abbeizen und Reinigen des Eisens überflüssig gemacht, sondern man spart auch die Cyankupferlösung, die sonst nötig ist, um den ersten Anfang der Kupferschicht zu bilden, welche man dann unter Anwendung von Kupfervitriollösung dicker werden läfst. Aufserdem wird durch den Firnis die Oberfläche glatter gemacht, wodurch der Kupferüberzug schöner wird. Der zwischen dem Kupfer und dem Eisen befindliche Firnis verhindert endlich die Bildung eines galvanischen Elementes aus demselben, was für den Fall von Wichtigkeit ist, dafs der Kupferüberzug beschädigt werden sollte. Nachdem die Gegenstände den geeigneten Überzug erhalten haben, bringt man sie in einen Trockenraum. Nach Verlauf einer Stunde werden sie mit Graphit überzogen, um die Oberfläche leitend zu machen. Man hängt sie dann in die Kupfervitriollösung und setzt sie mit Zink in Berührung, welches das positive Element bildet, während die zu verkupfernden Gegenstände selbst das negative Element ausmachen. Das Zink wird in einem porösen Gefäfse mit säurehaltigem Wasser umgeben. Nach dem Herausnehmen aus dem Kupferbade werden die Gegenstände gewaschen, getrocknet und dann der Einwirkung geeigneter Stoffe ausgesetzt, um eine Bronzefarbe oder die Farbe der antiken Patina zu erhalten.

Die gewöhnliche Verkupferung auf trocknem Wege wird auf Eisen und Stahl angewendet. Obgleich Eisen durch blofses Eintauchen in geschmolzenes Kupfer mit einer Kupferschicht überzogen werden kann, so ist doch die Ausführung wegen der Oxydation beider Metalle schwierig. Am zweckmäfsigsten verfährt man auf solche Weise:

Es werden die Eisenstücke (Bleche oder Platten zu Dampfkesseln etc., zum Schiffsbeschlag, Dachdecken etc.) durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und Reiben mit Sand gereinigt, gewaschen, in eine Salmiaklösung getaucht, unmittelbar darauf in geschmolzenes Zink und nach Überziehen mit einer Zinkschicht rasch in geschmolzenes Kupfer getaucht, bis das Zischen in diesem aufhört, wo sich dann ein vollständiger und dauerhafter Kupferüberzug auf dem Eisen findet. Durch wiederholtes Eintauchen in die Salmiaklösung, das geschmolzene Zink und das Kupfer läfst sich der Kupferüberzug in gewünschter Dicke hervorbringen.

Auf nassem Wege wird das Eisen durch Eintauchen in eine wässerige Lösung von Kupfervitriol oder Kupferchlorid verkupfert. Diese Überkupferung ist aber äufserst locker haftend und verträgt keine Reibung. Man kann dieselbe jedoch dauerhaft, polierbar und von beliebiger Dicke nach folgenden Verfahrungsweisen erhalten:

Man legt den zu verkupfernden, durch Bürsten mit Salzsäure gereinigten Gegenstand in ein Kupferbad, welches durch Lösen von 25 g Kupferoxyd in 170 g Salzsäure und Zusatz von $^1/_4$ l Wasser, $^1/_2$ l Alkohol dargestellt worden ist. Der Alkohol dient dazu, den Ausscheidungsprozefs zu verlangsamen und das Abscheiden des Kupfers in sehr dichtem Zustande zu bewirken. Oder: Man verdünnt Salzsäure mit 3 Vol. Wasser, bringt in diese Flüssigkeit einige Tropfen Kupfervitriollösung und taucht das vorher mit Weinstein und Kohlenpulver blank gescheuerte Eisen einige Sekunden ein. Nun reibt man das Eisen mit einem Lappen ab, setzt eine grofse Menge Kupfervitriollösung zu der Flüssigkeit und legt das Eisen wieder in das Bad, womit so lange fortgefahren wird, bis der Überzug die gehörige Dicke besitzt. Zuletzt wird das überkupferte Eisen mit einer Sodalösung abgespült, abgetrocknet und mit geschlämmter Kreide poliert. Oder: Man wendet ein Bad zum Verkupfern von Gufseisen, Stabeisen und Stahl aus einer Lösung von 350 g Kupfervitriol, 1500 g Seignettesalz, 4—500 Ätznatron in 10 l Wasser an, was gute Resultate liefert.

Bei der jetzt häufigen Benutzung von Zink zu Gufsgegenständen ist namentlich das Verkupfern dieses Metalles von Wichtigkeit. Die Verkupferungsflüssigkeit ist eine Auflösung von weinsaurem Kupferoxyd in weinsaurem Kali. Dasselbe wird auf folgende Weise gewonnen. Man erhitzt ein Gemisch aus 12 Tln. gereinigtem Weinstein mit 1 Tl. kohlensaurem Kupferoxyd und 24 Tln. Wasser bis auf 75°, erhält das Ganze in dieser Wärme, bis alles Aufbrausen aufgehört hat, und führt dann noch so lange geschlämmte Kreide in kleinen Portionen hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Es werden dazu ungefähr $3^1/_2$ Tle. Kreide erforderlich sein. Es entsteht eine dunkelblaue Flüssigkeit und daneben ein beträchtlicher Bodensatz von weinsaurem Kalk. Sobald dieser letztere sich abgelagert hat, giefst man die darüber stehende Flüssigkeit auf ein Filter und wäscht den Bodensatz wiederholt, jedoch mit nicht mehr als 48 Tln. Wasser aus, indem man jedesmal absetzen läfst und die Flüssigkeit auf das Filter bringt. Soll die Flüssigkeit zum Verkupfern benutzt werden, wozu übrigens auch die oben angegebene letzte Flüssigkeit dienen kann, so legt man die sorgfältigst gereinigten Gegenstände ohne weiteres hinein, so dafs sie vollständig bedeckt sind. Der Niederschlag erfolgt sogleich und nimmt im Verlaufe einiger Minuten an Farbe zu, bis ein gewisser Sättigungspunkt eintritt. Sobald sich die Kupferfarbe in höchster Reinheit zeigt, nimmt man die Gegenstände heraus. Dieselben verkupfern sich um so schöner, je reiner und glänzender die Oberfläche ist, und besonders dann, wenn man eine schwache Verzinnung hat vorangehen lassen.

Die Reinigung geschieht mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in Ammoniakflüssigkeit. Man legt die Zinkgegenstände eine Stunde lang in die Lösung, oder man vermischt die Lösung mit Kreide oder Thon und streicht den dünnen Brei auf. Nach einiger Zeit reibt man mittels eines Schwammes oder einer Bürste etc., welche mit einem breiigen Gemische aus Beize und feinem Sande benetzt sind, ab, bis die reine metallische Oberfläche des Zinks erschienen ist.

Auch durch Anreiben kann die Verkupferung ebenso leicht und schön bewerkstelligt werden. Man braucht dazu in die Verkupferungsflüssigkeit nur so viel Schlämmkreide und feinen Sand einzurühren, dafs ein flüssiger Brei entsteht. Werden die Gegenstände mit diesem Breie abgerieben und gebürstet, wobei man eine reichliche Anwendung des Breies nicht versäumen darf, so verkupfern sie sich sehr bald.

Andere Metalle, namentlich Eisen, lassen sich ebenfalls mit dieser Verkupferungsflüssigkeit verkupfern. Man befestigt hierzu an den Eisengegenständen hier und da ein Stückchen Zinkdraht und legt sie in die Flüssigkeit ein, oder man reibt sie mit der breiigen Masse aus Flüssigkeit und Schlämmkreide, der man Zinkspäne zugesetzt hat, wie oben beschrieben an. Am besten gelingt die Verkupferung in einer Mischung von Verkupferungs- und Verzinnungflüssigkeit. Die unverdünnte Verzinnungsflüssigkeit wird mit 20—30 p. c. der Verkupferungsflüssigkeit versetzt und das Ganze mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Es schlägt sich eine Legierung von Kupfer und Zinn mit sehr überwiegendem Kupfer nieder. Die Gegenstände dürfen nicht zu lange in der Flüssigkeit liegen, weil sich sonst die Verkupferung wieder ablöst.

Die Verkupferung auf galvanischem Wege wird ausgeführt, wenn Gegenstände aus Zink und Eisen dauerhaft vergoldet und versilbert werden sollen. Sie geht langsamer von statten, als die galvanische Vergoldung und Versilberung und erfordert einen weit stärkeren elektrischen Strom, so dafs, wenn zwei Elemente zum Versilbern und vier Elemente zum Vergolden hinreichen, zur Verkupferung sechs Elemente erforderlich sind. Bewährte Verkupferungsflüssigkeiten werden auf folgende Weise dargestellt:

1. Man bringt Kupferhammerschlag mit einer Lösung von 1 Tl. Cyankalium in 6 Tln. Wasser zusammen und erhitzt die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang bei 70°; die abfiltrierte Flüssigkeit wird noch mit dem gleichen Rauminhalte Wasser verdünnt. 2. Man löst 120 g Kupfervitriol in 0,75 l Wasser und fügt zu der Flüssigkeit eine Lösung von 120—160 g Cyankalium in 1 l Wasser, der anfangs sich bildende Niederschlag von Cyankupfer löst sich beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder auf. 3. Man löst 120 g Cremor tartari in 1,25 l siedendem Wasser und setzt zu der Flüssigkeit so viel kohlensaures Kupferoxyd (Bremerblau), bis ein Teil des letzteren ungelöst bleibt; die erhaltene dunkelblaue Flüssigkeit wird durch etwas Pottasche alkalisch gemacht und darauf mit viel Wasser verdünnt.

Wird zu der Verkupferungsflüssigkeit eine zink- oder zinnhaltige Flüssigkeit gesetzt, so erhält man durch den elektrischen Strom einen Messing- oder Bronzeüberzug. Um einen Messingniederschlag zu erhalten, löst man 1 Tl. Kupfervitriol in 4 Tln. heifsem Wasser, 8 Tle. Zinkvitriol in 16 Tln. Wasser, 18 Tle. Cyankalium in 32 Tln. heifsem Wasser. Diese Flüssigkeiten werden miteinander gemischt; das Auflösen des sich bildenden, aus Cyankupfer und Cyanzink bestehenden Niederschlages wird durch Zusatz von Cyankalium befördert und die klare Lösung zuletzt mit 250 Tln. Wasser verdünnt. Die Zersetzung erfolgt durch einen starken elektrischen Strom. Der zu überziehende Gegenstand wird mittels eines Kupferdrahtes mit dem einen Elemente verbunden und dient als Kathode; als Anode dient eine Messingplatte, mittels eines Messingdrahtes mit dem anderen Elemente in Verbindung gebracht. Die Zersetzungsflüssigkeit mufs fast bis zum Sieden erhitzt sein. Soll der Niederschlag erfolgen, so mufs an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfinden. Sind alle Bedingungen vorhanden, so entsteht der Mes-

UNIVERSITY CALIFORNIA

singüberzug schon nach einigen Minuten. Kupfer, Zink, Britanniametall etc. lassen sich nach diesem Verfahren mit Messing überziehen.

Um einen Bronzeniederschlag zu erhalten, wendet man 10 Tle. kohlensaures Kali, 2 Tle. Kupferchlorid, 1 Tl. Zinnsalz, 1 Tl. Cyankalium und 100 Tle. Wasser an; oder 32 Tle. Kupfervitriol in 500 Tln. Wasser gelöst, 64 Tle. Cyankalium hinzugesetzt und nach erfolgter klarer Lösung 4—5 Tle. Zinnchlorid, in Kalilauge gelöst, beigemischt; oder 1000 Tle. Wasser, 58 Tle. gelbes Blutlaugensalz, 15 Tle. Kupferchlorür, 40 Tle. Zinnchlorür und 40 Tle. unterschwefligsaures Natron und verfährt wie oben, indem man die vorstehend benannten Bäder in gußeiserne Kessel etc. giebt, welche man über gelindem Feuer erwärmt. Das Metall, welches überzogen werden soll, wird, wie angegeben, mit der Batterie in Verbindung gebracht und in das Bad getaucht. Die Anode oder der positive Pol soll stets aus derselben Metallgattung bestehen, welche man durch Fällung zu erzielen beabsichtigt und gleichzeitig in das Bad eingehängt werden. (Techniker; D. Ind.-Ztg. **27.** 226—27.)

Über neuere Sprengstoffe. 1. Nach Hilt haben die Versuche mit *Sprengölapparaten* zu Neunkirchen ergeben, daſs die neueren brisanten Sprengmittel (Schieſsbaumwolle, Sprenggelatine, Kinetit), wenn sie nicht mit mechanisch zugemischten neutralen Pulvern versetzt sind und mit hinreichend kräftigen Sprengkapseln zur Entzündung gebracht werden, in Grubengasgemischen bis zu 10 p. c. Grubengas und bei Anwesenheit von Kohlenstaub gefahrlos sind. Die Beschaffenheit des fetten und mageren *Guhrdynamites* von gleichem Sprengölgehalt ist in der Beschaffenheit der Kieselguhr zu suchen. Bei mageren Dynamiten tritt zwar das Sprengöl nicht so leicht aus, als bei fetten, aber letztere zünden nicht so leicht. Bei starken Zündhütchen und nicht ganz unverhältnismäſsiger Überladung zündet magerer Dynamit nie unter 5 p. c. Grubengas. Dynamite II und III (Mischungen von Sprengöl mit nitrierter Holzfaser u. s. w.) haben sich besser als Guhrdynamite bewährt, indem sie bei 5 p. c. Grubengas mit Kohlenstaub zusammen weder als Sprengschuſs, noch freiliegend jemals gezündet haben. Die Explosionsgase sind bei Schieſsbaumwolle am wenigsten belästigend, am meisten bei Kinetit. Erstere würde in Patronen den Vorzug verdienen, wenn sie nicht als starre Masse ein ganz genau gearbeitetes Bohrloch erforderte (Sitzungsber. d. Aachener Vereins u. s. w. v. 9. Sept. 1885.)

2. In der Dynamitfabrik Preſsburg, der Dynamit-Aktien Gesellschaft vorm. Alfr. Nobel & Co., stellt man folgende Sprengstoffe dar:

a. *Sprenggelatine*, der bloſs aus Nitroglycerin und Schieſswolle bestehende stärkste und zugleich gegen Wasser absolut unempfindliche Sprengstoff, hauptsächlich verwendet zu Arbeiten in äuſserst festem Gestein und unter Wasser.

b. *Ammongelatine*, ca. 20 p. c. schwächer als die vorige, Sprenggelatine versetzt mit Ammoniaksalpeter und einem kohlenstoffreichen Körper, zu Arbeiten in sehr hartem Gestein und erst kürzlich eingeführt und als Ersatz bestimmt für

c. *Gelatinedynamit I*, Sprenggelatine mit Natronsalpeter und kohlenstoffreichen Körpern.

d. *Gelatinedynamit II*, zusammengesetzt wie I, nur in Verhältnissen, durch welche es schwächer wird; für gewöhnliche Gesteinssprengungen bestimmt.

e. *Dynamit III*, Nitroglycerin im Gemisch mit einem dem Schwarzpulver ähnlichen Zumischpulver, die schwächste Sorte, hauptsächlich für Sprengungen in mildem Gestein und für Kohle, für welche auch sonst der sogenannte brennbare Salpeter oder Sprengsalpeter benutzt wird.

Diese neuen Sprengstoffe haben seit 1875 den Guhrdynamit in Österreich-Ungarn fast vollständig verdrängt bei folgenden Vorteilen: bessere Explosionsgase, Erzeugung von Sprengstoffen beliebiger Kraft zwischen der des gewöhnlichen Schwarzpulvers bis zu der des reinen Nitroglycerins, Unveränderlichkeit von Sprenggelatine und Gelatinedynamit unter Wasser. Die groſsen Mängel des Schwarzpulvers (Gefährlichkeit, hohe Empfindlichkeit gegen Nässe und Feuchtigkeit, geringe Kraft) haben die Einführung der besseren Sprengstoffe notwendig gemacht. Nobel erfand 1864 das Dynamit, 1875 die Sprenggelatine (Budapester Ausstellungsbericht).

3. Die (1865 gegründete) *Haloxylinfabrik* in Arad liefert ein den atmosphärischen Einflüssen widerstehendes Präparat, welches beim Sprengen wie Pulver behandelt und mit denselben Zündern entzündet wird, wobei jedoch für eine sichere und wirksame Sprengung ein sehr fester Besatz des Bohrloches unerläſslich ist. Dasselbe, besonders in Steinbrüchen, Bergwerken und Tunneln anzuwenden, giebt keine schädlichen oder unangenehmen Gasarten und kann unter keinen Umständen durch Stoſs, Schlag oder Reibung explodieren, selbst bei heftigen Stöſsen zwischen Eisen nicht. Es entzündet sich allein durch den Funken, auch elektrischen, oder durch Erhitzung über 250° C. Dasselbe übt nur im festverschlossenen Raume seine Sprengkraft aus und verbrennt, in freier Luft angezündet, schadlos und unvollständig. — Das Fehleisen'sche Haloxylin soll bestehen aus 45 Tln. Salpeter, 3 bis 5 Tln. Holzkohlenpulver, 9 Tln. Sägespänen und 1 Tl. Ferridcyankalium, letzteres in Lösung hinzugefügt (Budapester Ausstellungsbericht).

4. Nach Versuchen der Vereinigungsgesellschaft für Steinkohlenbau im Wurmrevier bietet

eine mit Steinkohle auf brennendes Rostfeuer gelangende Patrone von Dynamit, Sprenggelatine und Kinetit im allgemeinen keine Explosionsgefahr; wohl aber entsteht eine ziemlich starke Explosion, wenn in eine Dynamitpatrone ein Zündhütchen Nr. III eingesteckt wird. (Preufsische Ztschr. 1885. 253; B.-H.-Ztg. **45**. 160—61.)

Über die physiologische Wirkung des Paraldehyds, von ARPAD BOCKAI. Im Gegensatz zu CERVELLO's Angaben kam Vf. bei seinen Untersuchungen zu dem Resultat, dafs der Paraldehyd, bevor es Hypnose erzeugt, erst irritativ wirkt, und zwar steht der Grad und die Dauer des Reizzustandes im umgekehrten Verhältnisse zur Dose. Während des Excitationsstadiums ist die Reflexthätigkeit gesteigert, wird aber nach und nach herabgesetzt, ja vollständig sistiert durch Dosen, welche nicht tötlich sind. Auf letale Dosen sinkt die Reflexibilität rapid, so dafs der Reizzustand, sowie die anfängliche Steigerung der Reflexthätigkeit gar nicht zur Beobachtung kommen. Lokal wirkt der Paraldehyd nur dann anästhetisch, wenn die Haut reichlich damit eingerieben wird, und es ist dies wohl weniger die Wirkung einer spezifischen, anästhesierenden Kraft des Paraldehyds, als vielmehr der Wärmebindung beim Verdunsten (wie auch beim Chloroform und Äther). Auf das Gefäfssystem übt der Paraldehyd eine lähmende Wirkung aus: bei einem trepanierten Kaninchen zeigten sich während der ganzen Hypnose die Gefäfse der Hirnrinde hochgradig dilatiert, so dafs die Hypnose nicht auf Gehirnanämie zurückgeführt werden kann. — Auch die Pupillen sind während der ganzen Narkose stark dilatiert. Die Zahl der Atemzüge wird kleiner, auf letale Dosen sind sie rapid; der Tod tritt durch Atmungslähmung ein und kann durch künstliche Atmung verhindert werden. Kleine Dosen Paraldehyd vermögen den die Darmbewegung hemmenden Apparat in einen gesteigerten Reizzustand zu versetzen, gröfsere dagegen denselben temporär zu lähmen. In grofsen Gaben lähmt der Paraldehyd auch das darmbewegende Zentrum. Infolge der vasomotorischen Wirkung des Paraldehyds tritt auch eine Zunahme der Urinabsonderung ein. Das Ergebnis dieser Untersuchungen legte den Gedanken nahe, es als Antidot des Strychnins anzuwenden. In der That konnte Tieren, die vorher eine nicht tötliche Menge Paraldehyd erhalten hatten, die zehnfache Menge einer sonst absolut tötlichen Quantität Stychnin gegeben werden, ohne dafs letzteres seine letale Wirkung äufserte. Umgekehrt wirkte aber das Strychnin nicht als Antidot des Paraldehyds, indem die Intoxikationserscheinungen bei mit Paraldehyd vergifteten Tieren selbst durch letale Dosen von Strychnin nicht verhindert werden konnten. (Deutsche Medizinal-Ztg. 1886. 130.)

Lucigenbeleuchtung. Unter der Bezeichnung Lucigen behandelt die Zeitschrift „Iron" eine neue eigenartige Leuchtflamme. Das betreffende Licht wird dadurch erzeugt, dafs schwere Kohlenwasserstofföle in einem besonderen Brenner unter Einwirkung komprimierter Luft verbrannt werden. Das Öl gelangt hierbei als ein feiner Sprühregen zur Verbrennung und soll, ohne Entwickelung von Rauch oder Dunst, ein vollkommen klares und helles Licht 140—180 m rund um den Brenner werfen. Der Apparat, der zur Erzeugung des Lichtes dient, besteht aus einem festgeschlossenen cylinderförmigen Gefäfs, das ca. $13^1/_2$ l Kreosot fafst, welche Füllung für eine 15- bis 20stündige Brenndauer ausreicht. Auf den Cylinder ist ein Rohr gesteckt, das in seinem Innern andere, dünnere Rohre birgt, die mit diesem zusammen in den Brenner münden, nach unten aber in das Kreosot eintauchen und nahe dem Gefäfsboden enden. In das cylindrische Gefäfs wird dann komprimierte Luft von 1 Atom Überdruck geleitet, die beim Ausströmen am Brenner das Kreosot in den dünneren Röhren in die Höhe saugt, sich mit diesem mischt und nach dem Anzünden eine stark leuchtende Flamme giebt. Das Verhältnis der Mischung von Luft und Kreosot ist 4 zu 1. Eine Beleuchtungsprobe mit diesem System wurde am 17. Dezember 1885 in dem öffentlichen Garten der Great Northern Railway in London durch J. SINCLAIR veranstaltet. Zwei Brenner waren in Thätigkeit, denen die komprimierte Luft aus einem Eisenbehälter durch Gummischläuche zugeführt wurde. Die Luftkompression erfolgte in dem Eisenbehälter vermittels einer kleinen Druckpumpe. Das Resultat dieser Probe zeigte, dafs so erzeugtes Licht bei billigen Herstellungskosten sehr befriedigend ist und weder von Regen noch Wind nachteilig beeinflufst wird. Es gab bisher keine Methode, das bei der Gas- und Ölfabrikation gewonnene Kreosotöl zu einer richtigen und vollständigen Verbrennung zu bringen. Diese Schwierigkeiten sind nun in dem Lucigen gelöst durch die Anwendung eines besonders geformten Brenners und durch die Verwendung komprimierter Luft oder des Dampfes. Dadurch, dafs die Luft oder der Dampf das schwere Öl in einem feinen Sprühregen zum Austritt bringt, verbrennt dasselbe, entzündet sich vollkommen und entwickelt hierbei eine Leuchtkraft von 2000 Kerzen auf rot. 7 Liter Verbrauch an Brennstoff pro Stunde, der nur 20 Pfg. Kosten verursacht. Der Apparat verlangt keine Wartung, nachdem die Flamme entzündet ist, und besitzt keine verletzbaren Teile, die in acht genommen werden müssen. Das Licht stellt sich in der Einrichtung und in der Unterhaltung billiger, als irgend eine elektrische oder Gasbeleuchtung. Für ausgedehnte Einrichtungen ist die Anwendung komprimierter Luft zu empfehlen und wird dann ein Luftkompressor, aus dessen Reservoir die einzelnen Brenner gespeist werden, vermittels Dampf in Thätigkeit versetzt. Die hierbei erforderliche Kraft ist gering, da eine Pferdekraft genügt,

um acht Flammen zu unterhalten, Wo nur eine Flamme erforderlich ist, wird Dampf direkt zum Zerstäuben des Öles verwandt, und zur Verwandlung des Wassers in den hierbei erforderlichen Dampf genügt wiederum die Hitze der Leuchtflamme selbst. (Metallabeiter, 1886. 23 und 29; Pol. Not. 41. 63.)

Vergoldung von Porzellan. 1. *Schwere Vergoldung von Sèvres.* Dieselbe wird nach dem Verfahren GRÉNON's ausgeführt und besteht darin, daſs zwei Lagen Gold, jede mit einem besonderen Fluſs, übereinander angebracht werden. Die erstere, schwerer schmelzende Lage wird in höherer Temperatur eingebrannt und sodann poliert; die zweite Lage wird recht dünn mit durch Quecksilber gefälltem Golde aufgestrichen. Die zweite Vergoldung nimmt im Polieren einen sehr hohen Glanz an. Diese Vergoldung ist sehr dauerhaft. Mit 0,425 g Gold kann man auf einem Dutzend Teller einen 2,25 mm breiten Streifen aubringen, welche Dekoration ca. 6 Franken kostet. —

2. *Altwiener Reliefgold.* Man arbeitet nach der oben beschriebenen GRÉNON'schen Methode, indem man das Gold in verschiedenen Lagen aufträgt. Die erste Lage Gold enthält reichlich Fluſs. Man entwirft damit die Zeichnung, brennt ein und poliert. Auf diese erste Lage werden mit immer weniger Fluſs enthaltendem Golde die Reliefornamente aufgehöht, eingebrannt und poliert. Ist das richtige Verhältnis des Fluſsmittels zum Golde gut getroffen, so haften die feinen Reliefs sehr fest.

3. *Goldreliefs mit Emailunterlage.* Mit Aufhöhweiſs, Emailweiſs, Chinesischweiſs oder der neuerdings so genannten, käuflichen Reliefunterlage, welche weiſs oder gelb zu haben ist, malt man die Ornamente dick und erhaben auf, überzieht sie mit Gold und poliert.

4. *Goldinkrustationen.* Solche waren von FOUQUÉ in Toulon ausgestellt, Teller und Schüsseln mit prächtigen Goldbordüren. Es waren glänzende Arabesken auf mattem, vorher mit Fluſssäure geätztem Glasurgrunde, oder umgekehrt, mattgoldene Ornamente auf glänzendem Grunde. Wird der Grund geätzt, die Verzierung mit dem wachsigteerigen Mittel reserviert, sodann nach Wegnahme der Reservage das Ganze vergoldet und gebrannt, so läſst sich die Verzierung polieren und erscheint als glänzendes Relief auf mattem Grunde. Wird aber der Grund mit der Reservage gedeckt und werden die Ornamente geätzt, so erscheinen dieselben auf dem polierten Grunde wie Inkrustationen aus mattiertem Golde.

5. *Japanische Vergoldung* in dünnen Wolken und Nebeln läſst sich mit dem Massivgolde, dem Golde in Pulverform am besten herstellen, wenn man dasselbe mit einer Gummilösung anreibt und dann mit der Spitze des Fingers recht dünn, wie eine Lasur, auf dem glasierten Gegenstande ausbreitet. Nach dem Muffelbrande reibt man das Massivgold mit einem Lederlappen glänzend, oder man nimmt auch eine Glasbürste, einen Glaspinsel, mit welchem man den Glanz einer milden Politur hervorbringt. (Sprechsaal 1886. 235.)

Über Pergamentpapier, von O. KOLETZKY. Vegetabilisches Pergament entsteht, wie bekannt, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Papier, am besten auf ungeleimtes Baumwollpapier.

Die Säure muſs, um die Umwandlung der Baumwollfaser gut zu bewirken, vorher in geeigneten Apparaten durch beständiges Umspülen von frischem Wasser auf 10—12° R. abgekühlt werden und dann auf dem Aräometer 57—59° B. zeigen. Ist die Säure schwächer, so vollzieht sich der Umwandlungsprozeſs langsamer, das Papier saugt das zu viel vorhandene Wasser der Säure auf und bekommt nicht die Klarheit und Festigkeit guten Pergamentes. Die Zeitdauer, in welcher das Papier durch die Säure gegangen sein soll, schwankt zwischen 4—15 Sekunden, je nach der Dicke und Beschaffenheit des dazu verwendeten Papieres. Man muſs darauf sehen, daſs es schon nach dem Verlassen des Säurebades ein klares Aussehen hat, denn je durchsichtiger, desto dichter ist es.

Bei der Berührung des Papierblattes mit der Schwefelsäure werden die Fasern in eine weiche Masse verwandelt, welche bei nachherigem Passieren durch Wasser hornartige Beschaffenheit annimmt, das heiſst, die zum gröſsten Teile von der Säure aufgelösten Papierfasern werden dadurch, daſs sie mit dem Wasser in Berührung kommen, vereinigt und hart. Durch Versuche ist erwiesen, daſs Pergamentpapier ungefähr zwölfmal so groſse Festigkeit besitzt, als das dazu benutzte Papier, und bei gleichem Gewichte auch doppelt so viel, als tierisches Pergament. Das Papier verliert dagegen durch Pergamentieren 25—30 p. c. seiner Dicke. Zur Fabrikation von Pergamentpapier braucht man ein helles, nicht zu hohes und den Verhältnissen angemessenes Gebäude. Wenn die Trockenapparate in demselben Raume stehen, wo die Umwandlung des Papieres vor sich geht, so muſs dessen Decke zur Verhinderung von Tropfenbildung mittels Heizröhren erwärmt werden, da jeder auf das Rohpapier fallende Wassertropfen eine schlechte Stelle, also Ausschuſs erzeugt. Vor allen Dingen muſs man über eine genügende Menge reinen Waschwassers verfügen, da zu 1 kg Pergamentpapier 700 l Wasser verbraucht werden. Die oben erwähnten Apparate zum Kühlen der Säure bestehen aus doppelten Kästen, wovon der innere, welcher die Säure enthält, mit Bleiplatten ausgeschlagen sein muſs. Aus diesem Kasten wird die Säure durch Bleiröhren nach dem Pergamentierkasten geleitet.

In Verbindung mit der Einrichtung zur Umwandlung des Papieres in Pergament muſs auch für die Wiedergewinnung der vom Papiere zu viel mitgenommenen Säure, und für Waschapparate zur gänzlichen Befreiung des Pergamentes von Säure gesorgt werden. Letzteres ist sehr wesentlich, da schon ein kleiner Rückstand von Säure das Papier rasch mürbe und brüchig macht. Zur Trocknung des Pergamentpapieres nimmt man am besten einen Cylinder von ziemlich groſsem Durchmesser, worauf es recht langsam getrocknet werden kann. Die Verwendung mehrerer Cylinder zu diesem Zwecke empfiehlt sich nicht, weil das Perpamentpapier beim Übergange von einem zum anderen Cylinder mit der kälteren Luft in Berührung kommen und leicht blasig würde. Es ist besser, den Cylinder mit zwei bis drei gut polierten Hartguſswalzen zu versehen, als besondere Kalander zum Glätten anzuwenden, da auf letzteren viel Ausschuſs entsteht. Bei der Fabrikation des Papieres, woraus Pergament erzeugt werden soll, sind die Rohstoffe mit besonderer Sorgfalt zu behandeln, damit man weiches und reines Papier erhält. Es muſs auch sehr gleichmäſsig auf der Papiermaschine gearbeitet werden, da die geringste Unregelmäſsigkeit beim Pergamentieren zu Tage tritt und Schaden verursacht. Das bei der Zuckerfabrikation benutzte Osmosepapier ist ziemlich dick und wird gewöhnlich aus zwei verschiedenen Papierbahnen hergestellt, welche sich im Säurebade vereinigen und dasselbe als ein Bogen verlassen. Die in einer Papierbahn vorkommenden Poren werden hierbei durch das zweite Blatt verschlossen und dadurch Melasseverlust beim Osmoseverfahren verhütet.

Pauspergament ist ganz dünnes, sehr festes, namentlich zu Bauzeichnungen sehr geeignetes Papier, welches nach Umwandlung in Pergament und Entfernung der überflüssigen Säure schwach geölt und dann schnell getrocknet wird. Pergamentpapier nimmt Anilinfarbe sehr leicht an und wird, damit gefärbt, zur Fabrikation von Blumen, zu Büchereinbänden und anderen Buchbinderarbeiten benutzt. Wird Pergamentpapier mit einem antiseptischen Mittel getränkt, so kann es sehr gut zum Versand von Geflügel, Fischen etc. und zum Verband von Wunden dienen. Um das harte Pergamentpapier dauernd weich und biegsam zu machen, tränkt man es vor dem Trocknen mit Glycerin. (Papierztg.; D. Ind.-Ztg. **27.** 236.)

Elektrisches Bleichverfahren, von Hermite. Die zu bleichenden Stoffe werden in eine verdünnte Lösung von Chlormagnesium (d = 1,1224) eingebracht. Durch diese Lösung läſst man einen kräftigen elektrischen Strom gehen und bewegt gleichzeitig die Flüssigkeit lebhaft. Alsdann vollzieht sich der Bleichprozeſs in verhältnismäſsig kurzer Zeit sehr vollkommen, ohne daſs die Gewebe angegriffen werden oder die Umgebung durch Chlordämpfe belästigt wird. Nach der Vollendung des Prozesses findet sich die Chlormagnesiumlösung wieder in demselben Zustande wie vorher, kann also ohne weiteres von neuem benutzt werden. Das Verfahren wurde zuerst auf der Antwerpener Ausstellung im praktischen Betriebe gezeigt und hat bereits mehrfach in der Technik Eingang gefunden. Der chemische Prozeſs dabei scheint ziemlich verwickelt zu sein. Die bleichenden Wirkungen werden vermutlich hauptsächlich durch höhere Oxydationsstufen des Chlors verursacht. (Elektrotechn. Ztschr. **7.** 13; Ind.-Bl. **23.** 142.)

Inhalt: Berthelot, Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen 609. — Bockai, A., Physiol. Wirkung des Paraldehyds 622. — Christensen, O. T., Chemie des Mangans und Fluors 612, Atomgewicht des Fluors 613. — Cuisinier, L., Die Glykase und die Verzuckerung des Stärkemehles 614. — Graebe, C., und Ph. Guye, Diphtalylbildung 616. — Grênon, Vergoldung von Porzellan 623. — Hermite, Elektr. Bleichverfahren 624. — Herzog, M., Verkupfern der Metalle 619. — Hilt, Sprengstoffe 621. — Hodgkinson, W. R., Einwirk. von Natrium auf Äthersalze der Phenylessigsäure 616. — Koletzky, O., Pergamentpapier 623. — Lucigenbeleuchtung 622. — Nicol, W. W. J., Krystallwasser 609. — Norton, L. M., und R. L. Chase, Äthylorthotoluidine 614. — Norton, L. M., und J. G. Holder, Oxydation d. Benzols 613. — Perkin, W. H., und G. Bellenot, p-Nitrobenzoylessigsäure 615. — Pickering, Sp. U., Über Krystallwasser 609. — Rée, A., β-Sulfophtalsäure 616. — Roux, L., Einw. von Chloraluminium auf Haloidderivate des Naphtalins 617. — Terreil, Das käufliche Auripigment und Enthaarung der Häute 611. — Tilden, W. A., Kalorimetr. Unters. der Salze 609. — Zega, A., und K. Buch, Einwirk. von Anilin auf Orcin 615.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 15 ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 34. **Chemisches Central-Blatt.** 25. August 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Mulder, *Über die Eigenschaften der normalen Cyanursäure und ihrer Derivate.* (Forts. von **85.** 453). Der Hauptzweck dieser fortgesetzten Untersuchungen war, den Gehalt des Rohproduktes an normalem Äthylcyanurat zu bestimmen und diese Bestimmung nach einer ziemlich langen Zeit zu wiederholen, um zu erfahren, ob das Cyanurat in erheblicher Menge zunimmt, woraus indirekt zu schliefsen sein würde, dafs das normale Äthylcyanat einen Teil des Rohproduktes bildet.

Diese Untersuchungen haben folgendes ergeben. Läfst man das frische Rohprodukt eine längere Zeit stehen, so scheint die Menge des normalen Äthylcyanurats in sehr merklicher Weise zuzunehmen, wonach also in dem Rohprodukte normales Äthylcyanat enthalten sein würde. Wenn man mit normalem Äthylcyanat arbeiten will, so mufs man sich frisches Rohprodukt verschaffen, allein immer nur etwa 12 g auf einmal.

Die Methode, das normale Äthylcyanurat mit Bromwasser zu bestimmen, ist der mit Ätzsublimat vorzuziehen. Die Methode der Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natron in wässeriger Lösung giebt kein genaues Resultat, indem das Cyanurat $N_3C_3.3OC_2H_5$ in $N_3C_3.2OC_2H_5.OH$ und $N_3C_3.OC_2H_5.2OH$ und zuletzt in $N_3C_3.3OH$ (oder $3CO.3NH$) übergeht. Die Methode der Verseifung mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich dann anwenden, wenn man das Cyanurat und das Cyanat zusammen bestimmt.

Verseift man vollständig mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, neutralisiert nachher (wobei Kohlensäure frei wird), filtriert und dampft das Filtrat zum gröfsten Teil ein, so giebt der Rest mit Platinchlorid ein Doppelsalz, aber in so geringer Menge, dafs man selbst bei Anwendung von 72 g Rohprodukt nicht genug hat, um eine Analyse damit auszuführen.

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur erhielt man einen krystallinischen Absatz, welcher aus 24 g Rohprodukt nur einige Dezigramm betrug, kein Kaliumcyanat enthielt und wahrscheinlich zum teil wenigstens $NH_2.CO.OK$ zu sein scheint.

Das normale Äthylcyanurat, $N_3C_3.3OC_2H_5$, kann 1 HCl oder 2 HCl absorbieren und damit $N_3C_3.3OC_2H_5.HCl$ und $N_3C_3.3OC_2H_5.2HCl$ bilden, welche Verbindungen sich, wie es scheint, bei gewöhnlicher Temperatur in C_2H_5Cl und $N_3C_3.2OC_2H_5.OH$, resp. $N_3C_3.OC_2H_5.2OH$ umwandeln. Die Diäthylcyanursäure kann 1 HCl und $N_3C_3.2OC_2H_5.OH.HCl$ absorbieren und zu $N_3C_3.OC_2H_5.2OH$ werden.

Das normale Äthylcyanurat ist sehr löslich in Äthyljodid. Eine verdünnte Ammoniaklösung kann das Cyanurat in Äthylmonoamidocyanurat umwandeln. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **8.** 99—110.)

Francis R. Japp und **Jul. Raschen,** *Über Verbindungen von Benzil und Benzoin mit Alkoholen.* Die Vff. haben Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob auch andere Alkohole aufser Äthylalkohol mit Benzil bei Gegenwart geringer Mengen Kalilauge in der Kälte Kondensationsprodukte liefern. Von den verschiedenen, in Untersuchung ge-

zogenen Alkoholen gab nur der Isopropylalkohol ein bestimmtes Resultat. Es wurde eine Verbindung von der Formel $C_{31}H_{28}O_4$ erhalten, welche sich aus dem Alkohol in Form kleiner glänzender Krystalle von rhomboedrischem Habitus und dem Schmelzpunkte 147 bis 148° absetzen. Benzil und Isopropylalkohol reagieren nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_8O = C_{31}H_{28}O_4 + O,$$

und die Verbindung entsteht demnach durch einen Reduktionsprozefs.

Sie ist nicht analog der Verbindung $C_{30}H_{24}O_4$, welche OWENS und JAPP aus Äthylalkohol und Benzil durch Elimination von Wasser erhielten.

Die Einwirkung einer geringen Menge Kali bei gewöhnlicher Temperatur auf in verschiedenen Alkoholen gelöstes Benzoin wurde gleichfalls untersucht, allein nur mit Äthylalkohol wurde ein bestimmtes Resultat erhalten. Die Luft mufs hier während der Reaktion sorgfältig abgeschlossen werden, sonst wird das Benzoin in Benzil oxydiert. Mit Äthylalkohol, bei Gegenwart einer geringen Menge Kali, reagiert das Benzoin langsam nach der Gleichung:

$$3C_{14}H_{12}O_2 + 2C_2H_6O = C_{46}H_{40}O_4 + 4H_2O.$$

Die hierbei entstehende Verbindung $C_{46}H_{40}O_4$ entspricht der Verbindung $C_{46}H_{34}O_4$, welche durch Einwirkung derselben Molekularverhältnisse von Benzil und Äthylalkohol entsteht. Die Benzoinverbindung $C_{46}H_{40}O_4$ schmilzt bei 249—250°. (Chem. N. **53.** 259—60. 28. [28.] Mai. London, Chem. Soc.)

Francis R. Japp und **Jul. Raschen,** *Über die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon.* Durch Erhitzen von Benzophenon mit Phosphorsulfid zwei Tage lang auf 100° erhielten die Vff. eine Verbindung $C_{26}H_{22}S_2$, welche bei 152° schmilzt und schon von ENGLER beschrieben ist. Dieser stellte sie sowohl durch Einwirkung von alkalischen Hydrosulfiden auf Benzophenonidendichlorid, $(C_6H_5)CCl_2$, als auch durch Erhitzen von Benzhydrol und Phosphorsulfid dar. Bei 140—150° giebt Benzophenon mit Phosphorsulfid eine Verbindung von der Formel $C_{26}H_{20}P_2S_5$.

Dieselbe krystallisiert aus heifsem Benzol in farblosen mikroskopischen Tafeln von dem Schmelzpunkte 226—227°. Sie zersetzt sich beim Schmelzen und nimmt dabei eine dunkelblaue Farbe an. Man kann sie als ein ätherisches Thiosalz betrachten, welches durch die Verbindung von 2 Mol. Thiobenzophenon, $(C_6H_5)_2CS$, mit 1 Mol. Phosphorsulfür, P_2S_3, entsteht. Ihre Konstitution kann durch die Formel:

$$(C_6H_5)_2C{<}{}^{S}_{S}{>}P.P{<}{}^{S}_{S}{>}C(C_6H_5)_2$$

ausgedrückt werden. Sie ist demnach *Benzophenonidenpyrothiophosphit.* Bei der Oxydation durch Chromsäure in Eisessiglösung giebt sie Benzophenon. (Chem. N. **53.** 260. 28. [20.] Mai. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 478—81.)

Herm. Thoms, *Über den Bitterstoff der Kalmuswurzel.* FAUST isolierte im Jahre 1867 aus dem Rhizomen von Acorus Calamus einen Bitterstoff, den er *Acorin* nannte. Derselbe wurde nicht analysiert, und HILGER sprach in der Bearbeitung der zweiten Auflage von HUSEMANN (Die Pflanzenstoffe **1.** 414) die Ansicht aus, dafs das Acorin vielleicht zu den Alkaloiden zu zählen sei. Der Vf. hat deshalb auf Veranlassung und unter Leitung von E. REICHARDT eine nochmalige eingehende Untersuchung des Kalmusbitterstoffes unternommen. Er beschreibt die Darstellung desselben. Die qualitative Prüfung ergab im Gegensatze zu FAUST's Mitteilungen, dafs das Acorin vollkommen stickstofffrei ist. Im isolierten Zustande ist es ein dicker, honiggelber, klarer, schwach aromatisch riechender und stark bitter aromatisch schmeckender Balsam von neutraler Reaktion. In Wasser, in verdünnten Säuren und in Alkalien ist es nicht löslich, während FAUST in seiner Arbeit angiebt, dafs Salzsäure zwar schwierig, aber eine vollständige Lösung bewirkt. Hieraus, sowie besonders aus der Abwesenheit von Stickstoff in dem vom Vf. dargestellten Bitterstoffe geht hervor, dafs FAUST das bittere Prinzip der Kalmuswurzeln nicht in genügender Reinheit besessen hat. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel $C_6H_{10}O$. Da es sich indes mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und ein ätherisches Öl, $C_{10}H_{16}$, spaltet, so kommt ihm die Formel $C_{36}H_{60}O_6$ zu:

$$6C_6H_{10}O = 3C_{10}H_{16} + C_6H_{12}O_6.$$

Auch durch Emulsin, Hefe, Speichel und Wasserdampf wird es gespalten, wenngleich nicht vollständig. Das ätherische Öl erweist sich nicht nur seiner Zusammensetzung, sondern auch seinen physikalischen Eigenschaften nach als vollkommen identisch mit dem ätherischen Öle der Kalmuswurzel.

Durch Kochen des Acorins mit verdünnten Säuren oder Alkalien bildet sich überdies

ein Harz, welches der Vf. *Acoretin* nennt, und dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{36}H_{58}O_7$ ergab. Es entsteht aus dem Bitterstoffe durch Oxydation nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{60}O_6 + 2O = C_{36}H_{58}O_7 + H_2O.$$

Durch Reduktion mit Wasser und Natrium findet Rückbildung zu Acorin und weiterhin Zersetzung in ätherisches Öl und Zucker statt.

Calamin. Die Untersuchung des bei der Entbitterung des Kalmusauszuges von der Knochenkohle aufgenommenen, in Alkohol löslichen, bei der Ätherausschüttelung jedoch restierenden Extraktes führte den Vf. zu einem neuen Körper, dem er den Namen Calamin giebt. Eine Probe des Extraktes wurde mit metallischem Natrium geglüht, die erkaltete Schmelze mit heifsem Wasser extrahiert und das Filtrat mit einer Ferroferrisalzlösung versetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhielt man eine reichliche Abscheidung von Berlinerblau, wodurch die Anwesenheit von Stickstoff konstatiert war. In der wässerigen Lösung des Extraktes entstanden durch Gerbsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure Fällungen, welche das Vorhandensein eines alkaloidartigen Körpers vermuten liefsen. Zur Gewinnung desselben wurde die wässerige Lösung des Extraktes mit Gerbsäure bis zum starken Vorwalten versetzt, der Niederschlag absetzen lassen, auf ein Filter gebracht und mit gerbsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wurde sodann mit Ätzkalk vermischt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Den zu einem staubigen Pulver zerreiblichen Rückstand extrahierte Vf. mit heifsem absoluten Alkohol und destillierte den Alkohol von den vereinigten Auszügen ab. Es hinterblieb ein krystallinischer Körper von stark basischen Eigenschaften. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig und bekundete seine Alkaloidnatur durch das Zutreffen aller für diese Gruppe von Körpern bekannten Reaktionen.

Dieses Alkaloid, welches Vf. mit dem Namen *Calamin* bezeichnet, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, in verdünnten Säuren, nicht löslich ist dasselbe hingegen in Wasser und in Äther. Mit Fehling'scher Lösung erwärmt, konnte eine Kupferoxydulabscheidung nicht bemerkt werden. Die salzsaure Lösung reduziert leicht Platinchlorid.

Zur Gewinnung dieses Alkaloids aus der Kalmuswurzel wurden 500 g derselben mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser anhaltend gekocht, stark geprefst und die Flüssigkeit nach dem Absetzen filtriert. Die salzsaure Lösung wurde nahezu mit Natriumcarbonat abgestumpft, mit Gerbsäure ausgefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen wie oben mit Ätzkalk vermischt und nach dem Trocknen mehrmals mit heifsem Alkohol extrahiert. Nach Abdunsten desselben hinterblieb 0,061 g des schwach gelb gefärbten, krystallinischen, jedenfalls noch unreinen Alkaloids. Bei der geringen Menge des so erhaltenen Calamins mufste vorläufig von einer eingehenden Untersuchung desselben Abstand genommen werden. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 465—81.)

L. M. Norton und **F. L. Bardwell,** *Über die Einwirkung von Isobuttersäure auf Anilin.* Isobuttersäure von Kahlbaum wurde mit reinem Anilin zu gleichen Molekülen gemischt und damit geschüttelt. Es konnte keine Einwirkung beobachtet werden. Als man aber eine kleine Menge wasserfreies Zinkchlorid zusetzte, schied sich unter Temperaturerhöhung eine grofse Menge von Krystallen aus. Diese bestanden aus isobuttersaurem Anilin. Sie wurden geschmolzen und 1—2 Stunden lang am Rückflufskühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten erhielt man eine feste Krystallmasse, welche sich nach dem Reinigen als *Isobutyranilid* erwies; isomer mit dem von Gerhardt durch Einwirkung von Buttersäure und Butyrylchlorid auf Anilin erhaltenen.

Das Isobutyranilid krystallisiert aus Wasser in farblosen, bei 102,5° schmelzenden Prismen, läfst sich unzersetzt destillieren, ist etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute wird gröfser, wenn man das Gemenge von Anilin, Isobuttersäure und Zinkchlorid in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt. Läfst man das Zinkchlorid weg, so erhält man ebenfalls das Anilid, aber nur in kleiner Menge. Das Isobutyranilid giebt mit Salpetersäure eine sehr heftige Reaktion, ohne Bildung einer Nitroverbindung. Mit Brom wurde ein Substitutionsprodukt, $C_6H_4BrNHC_4H_7O$, erhalten: *p-Bromisobutyranilid.* (Chem. N. **54.** 8.)

H. Bungener, *Über die Bitterstoffe des Hopfens.* Man findet fast in allen Schriften über Brauerei angegeben, dafs das bittere Prinzip des Hopfens ein Harz ist, welches sich in Wasser nicht löst, aber in zuckerhaltigen Flüssigkeiten löslich wird und so in die Bierwürze übergeht. Man braucht nur, um die Unrichtigkeit dieser Annahme zu beweisen, Hopfen mit destilliertem Wasser zu kochen, um sogleich zu finden, dafs die Lösung ebenso bitter ist, als eine mit der gleichen Quantität Hopfen gekochte Würze. Andererseits hat Lermer eine krystallisierte Säure, $C_{32}H_{50}O_7$, aus dem Hopfen isoliert, welche in Wasser unlöslich ist und sich an der Luft verharzt. Ihre alkoholische Lösung ist stark bitter. Nach Lermer würde diese Säure das bittere Prinzip des Hopfens sein, aber die absolute

Unlöslichkeit derselben in Wasser dient nicht gerade dazu, diese Ansicht wahrscheinlich zu machen. Überdies hat LERMER die Säure nur auf indirektem Wege erhalten, indem er den Hopfen mit alkalischen Lösungen behandelte, und deshalb nahmen auch verschiedene Chemiker nach ihm an, daſs die krystallisierte Säure LERMER's nicht als solche in der Pflanze existiert, sondern sich erst bei der Einwirkung von Alkalien bildet. Unter anderen hat ISSLEIB diese Ansicht ausgesprochen. Er konnte aus dem Hopfen keinen krystallisierten Bitterstoff isolieren und nimmt als bitteres Prinzip desselben eine amorphe, in Wasser wenig lösliche Substanz an, welche er durch Mazeration des Hopfens mit kaltem Wasser, Behandlung der Lösung mit Tierkohle und Extraktion der letzteren mit Alkohol darstellte.

Auſserdem wurden noch einige andere Beobachtungen von geringer Bedeutung publiziert, welche zur Entscheidung der Frage nichts beitragen.

Die Wichtigkeit und die industrielle Bedeutung der Frage haben den Vf. veranlaſst, den Gegenstand von neuem zu untersuchen.

Er hat zuerst konstatiert, daſs die von LERMER in mehr oder weniger reinem Zustande isolierte Substanz in der That im Hopfen in reichlicher Menge vorhanden ist. Sie läſst sich sowohl durch Alkohol, Äther und Chloroform, als auch durch Schwefelkohlenstoff daraus extrahieren, doch lösen sich dabei zugleich verschiedene andere Substanzen, welche die Krystallisation des Bitterstoffes erschweren. Bessere Resultate erhält man durch Extraktion mit Ligroin, welches das Hopfenharz ungelöst läſst. Es ist indessen vorzuziehen, zur Extraktion nicht die ganzen Blütenköpfchen des Hopfens zu verwenden, sondern nur das daraus gewonnene sogen. Hopfenmehl oder Lupulin. Zu diesem Zwecke mischt man letzteres mit leichtem Petroleumäther zu einem ziemlich flüssigen Brei, überläſst diesen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln sich selbst und trennt dann die dunkelbraun gefärbte Lösung, indem man das offene Ende eines gebogenen Glasrohres zuerst mit einem Drahtnetze und darüber mit einem feinen leinenen Stoffe verbindet, das andere Ende des Rohres luftdicht in einen Ballon einführt und in diesem ein partielles Vakuum erzeugt. Durch zwei- bis dreimaliges Ausziehen wird das Lupulin völlig von löslicher Substanz befreit. Man vereinigt die Extrakte und destilliert das Lösungsmittel ab, bis eine dicke, fast schwarze Flüssigkeit zurückbleibt. Diese erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen. Diesen malaxiert man mit wenig Ligroin und bringt den Brei auf ein passend konstruiertes Filter und saugt mittels der Filterpumpe den gröſsten Teil einer dicken, schwarzen Flüssigkeit von den Krystallen ab, malaxiert letztere von neuem und so fort. Indem man dies zweimal wiederholt, erhält man eine farblose Krystallmasse, welche aus einer bitteren Säure besteht (diese nennt der Vf. *Lupulinsäure*), gemischt mit einer kleinen Menge fremder Substanzen, darunter etwas Fett, wahrscheinlich Myricylpalmitat.

Die Lupulinsäure oxydiert sich leicht an der Luft zu einem amorphen Körper. Deshalb ist es nötig, wenn man sie nicht sofort reinigen oder in rohem Zustande weiter verarbeiten will, sie vor Berührung mit Luft zu schützen, indem man sie im Wasserbade in einem Rohre einschmilzt und letzteres verschlieſst. Beim Abkühlen erstarrt die Säure zu einer kompakten krystallinischen Masse. Um sie zu reinigen, löst man sie in möglichst wenig warmem Alkohol. Die Lösung scheidet beim Abkühlen Flocken einer fettartigen Substanz ab, welche man so rasch wie möglich trennt. Wenn die Krystallisation nicht bald erfolgt, so kann man sie durch Zusatz einiger Krystalle von reiner Lupulinsäure bewirken. Die Krystalle werden an der Filterpumpe abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Die Mutterlauge enthält noch eine reichliche Menge der Säure; um ihre Veränderung zu verhüten, verdampft man den Alkohol im Wasserbade und gieſst den Rückstand in eine Flasche.

Im reinen Zustande erhält man die Säure schlieſslich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin. Sie bildet dann schöne prismatische, absolut farblose Krystalle, welche, vor Luft geschützt, sich lange Zeit unverändert erhalten.

Die Lupulinsäure schmilzt unzersetzt bei 92—93°; ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in ätherischem Hopfenöle, weit weniger löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Ihre Analyse ergab als einfachste empirische Formel $C_{25}H_{35}O_4$. Da diese Formel aber eine unpaare Zahl Wasserstoffatome enthält, so muſs sie mindestens verdoppelt werden. Schüttelt man die ätherische Lösung mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat, so färbt sich der Äther dunkelgrün und scheidet allmählich ein Krystallpulver ab, welches eine Verbindung von Lupulinsäure mit Kupfer ist. Nimmt man für jene die doppelte Formel $C_{50}H_{70}O_8$, so hat das Kupfersalz die Formel $C_{50}H_{68}O_8Cu$.

Andere krystallisierte Salze konnten nicht dargestellt werden. Wie bereits erwähnt, verändert sich die Säure an der Luft rasch, wobei sich die Krystalle gelb färben und an der Oberfläche verharzen. Zugleich bemerkt man einen unangenehmen, an Valeraldehyd

erinnernden Geruch. Die Menge dieses flüchtigen Produktes ist aber sehr gering, und seine Bildung beruht wahrscheinlich auf einer sekundären Wirkung. Das Hauptprodukt der freiwilligen Oxydation ist ein Harz, dessen Eigenschaften und Reaktionen sehr ähnlich denen der Lupulinsäure sind. Wie diese löst es sich in Alkohol, Äther, Alkalien etc., und seine Lösungen sind aufserordentlich bitter. Es bildet ebenfalls mit dem Kupfer eine in Wasser unlösliche, in Äther und Alkohol lösliche Verbindung, welche indessen unkrystallisierbar ist. Die Umwandlung in Harz erfolgt sehr rasch, wenn man bei Gegenwart von Wasser eine ätherische Lösung der Lupulinsäure freiwillig verdunsten läfst. Ist die Menge des Lösungsmittels nicht zu gering und die Verdampfung nicht zu rasch, so ist der Rückstand absolut amorph.

Im Hopfen ist die Lupulinsäure immer von einer gewissen Menge dieses Oxydationsproduktes begleitet. Das Verhältnis beider variiert mit dem Alter und der Konservationsmethode der Köpfchen. Die schwarzen Mutterlaugen, aus denen die rohe Lupulinsäure auskrystallisiert war, enthalten eine beträchtliche Menge dieses amorphen Derivates, welches sich durch Behandlung mit einer Alkalilösung ausziehen läfst. Es darf nicht mit dem oben erwähnten neutralen Harze, welches in grofser Menge im Hopfen vorkommt, verwechselt werden. Letzteres ist nicht bitter, unlöslich in Alkalien und fast unlöslich in Ligroin.

Die Zusammensetzung des Hopfenderivates ist der der Lupulinsäure sehr ähnlich. Ihr Molekül ist ohne Zweifel sehr komplex. Alle beide verhalten sich wie sehr schwache Säuren.

Sie besitzen auch einige der charakteristischen Aldehydreaktionen. Bei der Oxydation geben sie gröfsere Quantitäten Valeriansäure. Mit alkoholischem oder wässerigem Kali geben sie Valeriansäure, ein oder mehrere flüchtige Öle und harzige Substanzen.

Da der Vf. seine Untersuchungen hauptsächlich in industriellem Interesse angestellt hat, so hat er sich mit diesen Oxydationsprodukten nicht weiter beschäftigt. Die Hauptfrage, um welche es sich handelte, war die nach dem bitteren Prinzip des Hopfens, welches in die Abkochung übergeht und demgemäfs der Würze und dem Biere die Bitterkeit verleiht.

Kocht man Lupulinsäure mit Wasser bei Abschlufs von Luft, so wird sie nicht gelöst. Sie bleibt farblos und zeigt durchaus keine Bitterkeit. Wenn aber während des Siedens ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird, so färbt sich diese gelb und wird um so bitterer, je länger man damit fortfährt. Kocht man nicht die krystallisierte Säure, sondern den harzigen Körper, welcher sich durch freiwillige Verdunstung ihrer ätherischen Lösung bei Gegenwart von Luft bildet, mit Wasser, so erhält man ebenfalls eine gelbe Lösung, deren Geschmack so bitter ist, wie eine konzentrierte Hopfenabkochung. Die Lösung verliert beim Abkühlen ihre Klarheit nicht. Es genügt ein Tropfen starker Säure, um sie milchig zu trüben.

Durch Schütteln mit Äther verschwindet diese Trübung.

Das bittere Produkt, welches durch die Säure niedergeschlagen worden war, geht in den Äther über. Man erhält es durch Abdampfen des Lösungsmittels als eine harzige, aufserordentlich bittere Masse, deren ätherische Lösung, mit einer Lösung von Kupferacetat geschüttelt, dunkelgrün wird, wie die der Lupulinsäure und ihres Oxydationsproduktes. Aus 1 l einer solchen sehr bitteren Lösung, erhalten durch Auskochen des Harzes mit Wasser, extrahierte der Vf. 0,3 g Harz.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs die Lupulinsäure selbst absolut unlöslich in Wasser, ihr Oxydationsprodukt dagegen teilweise oder wenigstens in kleiner Menge in Wasser löslich ist und diesem einen bitteren Geschmack verleiht. Diese Lösung, welche rasch in der Wärme vor sich geht, erfolgt sehr langsam, wenn man das Harz mit kaltem Wasser mazeriert. Doch ist auch in letzterem Falle die Lösung kaum weniger bitter und weniger gefärbt als die, welche durch eine sehr kurze Berührung des Harzes mit siedendem Wasser erhalten wird.

Hiernach scheint es, als wenn das siedende Wasser nicht blofs einen Teil des Oxydationsproduktes löste, sondern dasselbe auch gleich chemisch veränderte. In diesem Falle würde der Körper, welchen man aus der in der Hitze bereiteten Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure und Schütteln mit Äther erhält, nicht identisch mit dem Harz oder einem seiner Bestandteile, sondern nach Eigenschaften und Reaktionen vielleicht sehr analog einer Verbindung sein, aus welcher er durch Hydratation entsteht.

Um hierüber zu entscheiden, müfste man eine sehr eingehende Untersuchung anstellen, wozu es dem Vf. an Zeit mangelt.

Es wurde bereits angeführt, dafs der Hopfen aufser Lupulinsäure eine Menge ihres Oxydationsproduktes enthält. Da die Eigenschaften dieses Körpers jetzt bekannt sind, so liegt die Annahme nahe, dafs durch ihn die Bitterkeit der Hopfenabkochungen bewirkt wird.

Wenn dies der Fall ist, so mufs man durch Zusatz einer Säure aus diesen Abkochungen die darin gelöste bittere Substanz abscheiden können. Dies ist in der That der Fall.

Kocht man mit zwei- oder dreimaliger Wiederholung eine Quantität Hopfen mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser, so erhält man stark bittere Lösungen. Nach dem Abkühlen und Filtrieren trüben sich dieselben sofort nach Zusatz einer Säure.

In der zweiten und dritten Abkochung verwandelt sich die Trübung bald in einen flockigen Niederschlag, welcher sich bald absetzt; die erste Abkochung verhält sich nicht immer in gleicher Weise; ihre Trübung bleibt manchmal dauernd, ohne dafs sich ein Niederschlag abscheidet. In diesem Falle genügt es aber, in die Lösung einige Tropfen Barytwasser zu bringen, worauf mit dem sich bildenden schwefelsauren Baryt die Verbindungen niedergeschlagen werden, welche durch die Schwefelsäure unlöslich geworden sind. Die Flüssigkeit ist nach dem Filtrieren und Neutralisieren mit Kaliumcarbonat kaum noch bitter. Das bittere Prinzip ist also zugleich mit gewissen anderen Substanzen (Eiweifskörper etc.) durch die Säure gefällt worden. Der Teil des Niederschlages, welcher in Ligroin löslich ist, ist eine harzige, aufserordentlich bittere, in Wasser wenig lösliche Masse und daraus durch Säuren fällbar; ihre Kupferverbindung ist in Äther löslich. Dieser Körper ist mit einem Worte identisch mit demjenigen, welcher in Lösung geht, wenn man das Oxydationsprodukt der Lupulinsäure mit Wasser kocht.

Aus diesen Thatsachen läfst sich schliefsen, dafs das bittere aktive Prinzip des Hopfens nichts anderes ist, als das harzige Oxydationsprodukt der Lupulinsäure, welches in den Köpfchen des Hopfens stets neben jener vorhanden ist und sich leicht auf Kosten derselben bildet.

Hiernach wird es verständlich, dafs man Hopfen zu wiederholten Malen mit grofsen Mengen Wasser kochen kann und immer wieder neue, stark bittere Lösungen erhält. In Übereinstimmung mit dem, was oben über die Einwirkung von kaltem Wasser auf das bittere Harz gesagt ist, erhält man beim Verreiben der Hopfenköpfchen mit kaltem Wasser eine gelbliche, trübe und stark bitter schmeckende Flüssigkeit.

Aber diese Bitterkeit rührt davon her, dafs die Lupulinsäure und ihr Oxydationsprodukt in dem ätherischen Öle des Hopfens gelöst sind, welches letztere durch das Wasser in Suspension erhalten ist. Wenn man die Flüssigkeit zu wiederholten Malen durch ein dickes Papierfilter laufen läfst, so wird sie klar und verliert ihre Bitterkeit. Das aktive bittere Prinzip wird in diesem Falle ohne Zweifel während der Extraktion durch das ätherische Hopfenöl und das neutrale Hopfenharz vor der Berührung mit kaltem Wasser geschützt, durch welches es selbst in isoliertem Zustande sehr schwer angegriffen wird.

Wenn Issleib durch Behandlung der aus Hopfen mit kaltem Wasser erhaltenen Lösung mit Tierkohle und durch Extraktion der letzteren mit Alkohol eine bittere Substanz erhalten hat, so ist es wahrscheinlich, dafs die so behandelten Lösungen nicht vorher durch Filtration geklärt worden waren und das Harz infolgedessen nicht in Wasser, sondern in ätherischen Ölen gelöst in Suspension enthielten. Die gehopfte Würze ist bekanntlich für gewisse Gärungsorganismen ein weniger günstiges Mittel, als die nicht gehopfte.

Pasteur hat in seinem Buche über das Bier verschiedene Thatsachen hierfür angeführt. Hayduck (Handbuch für Brauerei 1885. Nr. 19) hat gezeigt, dafs das Milchsäureferment besonders empfindlich gegen Hopfen ist; während für letzteres ungehopfte Würze die geeignetste Nährlösung ist, genügt ein ganz geringer Zusatz von Hopfenzusatz, um seine Entwicklung vollständig zu hemmen. Der Vf. hat konstatiert, dafs diese Wirkung hauptsächlich dem bitteren Prinzip des Hopfens zukommt. Nicht gehopfte Würze, mit 0,003 p. c. des Oxydationsproduktes der Bierwürze oder des Harzes versetzt, welches man erhält, wenn man die durch Kochen des letzteren mit Wasser erhaltene Lösung durch Äther extrahiert, wird dadurch vollkommen ungeeignet für die Entwicklung des Milchsäurefermentes. Dagegen entwickeln sich die verschiedenen Saccharomycesarten, sowie das Essigsäureferment sehr gut bei Gegenwart dieses Körpers. Bekannt ist auch, dafs sich der feuchte Hopfen und die Dekokte desselben an der Luft mit Schimmelvegetationen bedecken.

Es wurde weiter oben erwähnt, dafs bei der freiwilligen Oxydation des Lupulins an der Luft ein eigentümlicher Geruch auftritt, welcher von flüchtigen Produkten herrührt, welche hauptsächlich aus Aldehyd und Valeriansäure zu bestehen scheinen. Diese Körper entstehen nur in geringer Menge, und man mufs annehmen, dafs sie das Produkt einer sekundären Reaktion sind. Ihnen verdankt der alte Hopfen wahrscheinlich seinen unangenehmen Geruch und nicht anderen Körpern, welche durch Oxydation aus Hopfenöl entstehen. Dieses nimmt durch Stehen an der Luft durchaus nicht einen derartigen Geruch an. (Bull. Paris **45.** 487—96. 5. Mai.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Gustav Wolffhügel, *Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer. Ergebnisse des Versuches einer Sammelforschung.* Erster Teil. Die hygieinische Beurteilung des Trink- und Nutzwassers bedarf, wenn ihr die wesentliche Förderung, welche der Untersuchungstechnik durch Aufnahme der von R. Koch ausgebildeten Verfahren, namentlich der Gelatinekulturen auf Glasplatten und Zählung der entwickelten Kolonien zu Teil geworden ist, in vollem Maſse zu Gute kommen soll, noch der Grundlagen aus der praktischen Erfahrung, insbesondere aus Ermittelungen über das bakteriologische Verhalten von Wässern, die als verhältnismäſsig rein und der Gesundheit zuträglich bekannt sind.

Früher genügte als Kriterium schon der einfache Nachweis von Spaltpilzen im Wasser, heutzutage aber, wo nur selten ein Wasser keimfrei, ja selbst das schönste Quellwasser in der Regel bakterienhaltig gefunden wird, hat der Analytiker und Begutachter nicht bloſs gegenüber jeder der im Wasser gesehenen Formen von niederen Lebewesen nach Anhaltspunkten dafür zu suchen, daſs dieselben keine Krankheitserreger sind, sondern er befindet sich auch gegenüber sicher unschädlicher Mikroorganismen in einiger Verlegenheit, weil noch zu wenig Angaben darüber vorliegen, wie hoch die Anzahl der entwicklungsfähigen Keime in guten, d. h. in solchen Wässern gefunden wird, welche erfahrungsgemäſs zu einer Beanstandung in gesundheitlicher Beziehung keinen Anlaſs geben.

Es ist das Bedürfnis dringend geworden, nach dieser Richtung hin Ermittelungen zu veranstalten, und es müſste uns schon einige Erleichterungen bringen, wenn aus verschiedenen Orten Deutschlands vor der Hand auch nur Ergebnisse von Untersuchungen, die einmal und nicht zu gleichen Jahreszeiten an einer beschränkten Anzahl verhältnismäſsig reiner Wasserbezugsquellen ausgeführt sind, gesammelt und mitgeteilt würden. Freilich wäre es besser, in gröſserer Ausdehnung Angaben über die Zahl der im Laufe des Jahres im Maximum und Minimum gefundenen entwicklungsfähigen Keime zusammen zu tragen und die bakteriologischen Beobachtungen mit den chemischen Befunden, mit der Temperatur und anderen Bedingungen in Vergleich zu stellen.

Heutzutage fehlt es nicht mehr an Erfahrungen über den Keimgehalt des Wassers, nur werden häufig dieselben, weil zu einer selbständigen Veröffentlichung nicht ausreichend, von den Beobachtern in Bescheidenheit zurückgehalten. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse hat Referent, um einen Austausch anzubahnen, im Mai 1885 an einige Berufsgenossen die Bitte um Mitteilung geeigneter Beobachtungszahlen gerichtet.

Mit Rücksicht auf die Vermehrung der Mikroorganismen in den Wasserproben wurde Wert darauf gelegt, nur Beobachtungszahlen zu erhalten, welche an frischem, d. h. bald nach der Entnahme untersuchtem Wasser ermittelt sind. Bei der Untersuchung ist in der Regel die zehnprozentige Fleischwasserpeptongelatine als Nährboden für die Plattenkulturen angewandt worden. Die zur Aussaat genommene Wassermenge betrug 1 cbm, nur ausnahmsweise, wenn der Keimgehalt ein zu groſser war, wurde mit Bruchteilen eines Kubikzentimeters gearbeitet.

Mitgeteilt werden folgende Untersuchungsergebnisse:

1. Aus Gotha durch R. Becker; 2. aus München durch H. Buchner; 3. aus Mainz durch E. Egger; 4. aus Danzig durch Freymuth; 5. aus Wien durch A. v. Frisch; 6. aus Altenburg durch Frommelt; 7. aus Jena durch P. Fürbringer; 8. aus Schwarzenberg i. S. durch W. Hesse; 9. aus Frankfurt a. M. durch Libbertz; 10. aus Hildesheim durch A. Rosenbach; 11. aus Freiburg i. B. durch Schottelius; 12. aus Rastatt durch Steinberg und 13. von Berliner, Potsdamer und Rudolstädter Brunnen- und Leitungswässern, welche im Kaiserl. Gesundheitsamte ausgeführt wurden. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **1.** 546—66.)

W. Hesse, *Ein neuer Apparat zur Sterilisierung der Milch für den Hausgebrauch.* Um die Milch von ihren Keimen zu befreien, ist dieselbe zu sterilisieren; dies leistet für den vorliegenden Fall am einfachsten und sichersten strömender Wasserdampf, welcher am besten in einem dem Koch'schen Dampftopfe nachgebildeten Apparate entwickelt wird. Dieser Apparat besteht aus einem mit Wasserstandsrohr versehenen Blechtopfe, welcher durch einen unten auſsen an ihm angebrachten Ring nach Entfernung einiger Ringe aus dem Herde direkt über dem Feuer gehalten wird. Auf diesen Blechtopf wird ein mit Filz umhüllter und mit einer oben offenen Blechhaube bedeckter Blechmantel gestülpt.

Es genügt, je nach der Menge der zu sterilisierenden Milch eine ein bis zwei Stunden lange Einwirkung des Dampfes. Letzterer muſs während dieser Zeit unausgesetzt lebhaft

aus der Öffnung der Haube herausströmen. Das Wasserstandsrohr kann, wenn nötig, zum Nachfüllen von (womöglich kochendem) Wasser benutzt werden.

Der Milchbehälter ist, um die in ihm sterilisierte Milch ohne Gefahr einer Verunreinigung seines Inhaltes beliebig portionenweise ablassen zu können, folgendermaſsen eingerichtet.

Ein Glascylinder von beliebigem Inhalte wird an beiden Enden mit zentral durchbohrtem Gummipfropfen versehen. Durch den oberen Pfropfen wird ein mit Watte ausgestopftes, etwa 1 cm weites Glasröhrchen gesteckt, durch den unteren ein engeres Glasröhrchen, an welchem noch Gummischlauch, Quetschhahn, Ausfluſsröhrchen und Luftschutz für die Ausfluſsöffnung angebracht sind. Die sterilisierte Milch kann nun nach Belieben durch Öffnen des Quetschhahnes abgelassen werden, dabei bleibt der Inhalt des Gefäſses, weil die Watte alle Luftkeime zurückhält, jederzeit keimfrei.

Bei Anwendung der empfohlenen Sterilisierungsmethode bildet sich auf der Oberfläche der Milch keine feste zusammenhängende Haut, sondern nur eine locker zusammenhängende Rahmschicht, die durch Schütteln sehr vollständig wieder in die darunter stehende fettärmere Milch verteilt werden kann.

Selbstverständlich eignet sich der Gummiverschluſs keineswegs für die Praxis, denn er verleiht der Milch einen abscheulichen Geschmack, wogegen in einer gewöhnlichen Konservenbüchse im strömenden Wasserdampfe sterilisierte Milch vorzüglich schmeckt. Während die auf dem Herde gekochte Milch ohne Anwendung von Aufmerksamkeit oder besonderen Vorrichtungen überläuft, zeigt sich bei den Versuchen, daſs die Milch zwar bis zum unteren Rande des oberen Gummipfropfens gestiegen war, die Watte aber kaum benetzt hatte. Es scheint aber durchaus nicht ausgeschlossen, daſs bei höherem Luftdrucke, als hier vorhanden, Milch in die Watte dringt, selbst wenn letztere nur den oberen Teil des Glasröhrchens ausfüllt. Unter allen Umständen verhütet dies ein luftdichter Verschluſs, wie ihn die Konservenbüchsen besitzen. Derselbe ist nach dem Sterilisieren wieder zu entfernen.

Die gröſste technische Schwierigkeit wird voraussichtlich der Boden des Behälters bereiten für den Fall, daſs das ganze Gefäſs aus Glas hergestellt werden soll; da derselbe in ein Glasrohr auslaufen und dieses mit einem Glashahne versehen sein müſste, würde es auſserdem groſser Vorsicht bei der Handhabung des Apparates bedürfen. Es dürfte sich empfehlen, Gefäſse von höchstens 2 l Inhalt anzuwenden und gleichzeitig zwei davon übereinander gestellt zu sterilisieren.

Die Vorteile des Verfahrens liegen auf der Hand. Die Milch bleibt zuverlässig dauernd steril, so oft und so lange auch Teile davon abgelassen werden, und es vereinfacht sich der Bezug ins Haus, weil gröſsere Mengen Milch auf einmal übernommen werden können. Selbstredend eignet sich der Apparat zur Sterilisierung und Bereithaltung gröſserer Mengen auch jeder anderen Flüssigkeit. (Deutsche med. Wochenschr. **12.** 223.)

Amtliche Kontrolle der Butter in Schweden. *Bekanntmachung des Verwaltungskomitees der Königl. Schwedischen Landwirtschaftsakademie, betr. die Untersuchung von Margarin.* Als Verfahren, nach welchem eingelieferte Proben gemäſs der für Schweden erlassenen königl. Verordnung daraufhin zu untersuchen sind, inwiefern sie aus Butter oder Margarin bestehen, wird die Reichert'sche Methode: Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, mit kleinen Abänderungen vorgeschrieben. Das durch Lösen in Äther von den anderen Butterbestandteilen getrennte reine Butterfett (2,5 g) wird mit 5 ccm einer alkoholischen Kalilauge, welche man durch Auflösen von 20 g reinen Kalihydrates in 100 ccm 70 prozentigen reinen Alkohols hergestellt hat, verseift. (Reines Butterfett entwickelt dabei den Geruch nach Buttersäureäther, gewöhnliches Margarin dagegen nicht). Der Alkohol wird durch Schwenken des Kolbens über der Flamme verdunstet und der letzte Rest desselben mittels eines durchgesaugten Luftstromes entfernt, wobei der Kolben in einen Becher mit kochendem Wasser gesetzt wird. (Die Butterseife wird bei der Luftverdünnung sehr aufgerührt und kann leicht den ganzen Kolben füllen; bei Margarinseife ist dies unter gleichen Umständen sehr wenig oder gar nicht der Fall. Der Alkohol muſs vollständig ausgetrieben werden, denn es bilden sich, wenn auch nur ein geringer Teil desselben zurückbleibt, bei der darauffolgenden Destillation mit Phosphorsäure und unter der Einwirkung derselben flüchtige Ätherarten, welche bei der Titrierung des Destillates mit Alkali sich nicht verändern; dies würde zur Folge haben, daſs der Gehalt an flüchtigen fetten Säuren zu niedrig ausfällt). Die Seife wird in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 2 ccm reiner Phosphorsäurelösung von 1,124 spez. Gew. bei 15° C. (enthaltend 15 p. c. Phosphorsäureanhydrid) destilliert, wobei durch Bimssteinstückchen das Stoſsen der siedenden Flüssigkeit vermieden werden soll; es darf nur 1 ccm Flüssigkeit in der Minute übergehen. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Destillat 50 ccm beträgt. Das in den Kühler mündende, von dem Kölbchen ausgehende Röhrchen soll 1 m lang, etwa 10 mm weit und zweimal knieförmig gebogen sein. Das Destillat sowohl,

als auch die in dem knieförmigen Teile der Röhre befindliche Flüssigkeit werden durch ein nasses Filter filtriert, das Filter mit 50 ccm heifsem Wasser ausgewaschen und die 100 ccm betragende Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ normaler, möglichst kohlensäurefreier Alkalilösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Zur Sättigung der flüssigen Säuren in Butterfett gehören mindestens 10 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali, wogegen für Margarin eine weit geringere Menge erforderlich ist. Der geringste Gehalt an flüchtigen, fetten Säuren ist in der Butter von altmilchenden Kühen vorhanden. 2,5 g Butterfett können zur Sättigung der darin enthaltenen flüchtigen Fettsäuren bis zu 17 ccm, ja zuweilen noch mehr Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalalkalilösung erfordern.

Gewöhnlich sind für dieselbe 14 ccm, in keinem Falle aber weniger als 10 ccm erforderlich. Feiner Talg erforderte nach verschiedenen Versuchen nur 0,6 ccm Alkali. Dagegen verbrauchte aus demselben Talge bereitetes Margarin, welches infolge der Behandlung bei der Fabrikation stets etwas Butterfett enthält, eine etwas gröfsere Menge der Normalalkalilösung.

Holländische Margarine verbrauchten bei Versuchen 1,05 bis 1,67 ccm Alkalilösung, norwegisches Margarin 2,38 und 3,50 ccm; zieht man die für Talg erforderliche Menge der $^1/_{10}$ Normalalkalilösung von der für Margarin erforderlichen Menge ab und nimmt man gleichzeitig an, dafs Butterfett im allgemeinen 14 ccm verbraucht, so kann man berechnen, dafs die untersuchten holländischen Margarine 3—7,5 p. c., die norwegischen 13 und 21,5 p. c. wirkliches Butterfett enthielten.

Alle für die Untersuchung erforderlichen Reagenzien müssen frei von solchen Säuren sein, welche sich bei der Destillation verflüchtigen und daher bei der Titrierung einen zu grofsen Alkaliverbrauch verursachen würden. Man wählt ein aus Sulfat mittels Barythydrat zubereitetes Kalihydrat und von Äther, Alkohol und Phosphorsäure die reinsten Produkte. Die Präparate müssen durch einen blinden Destillationsversuch, bei welchem genau wie bei der Untersuchung der Butter verfahren wird, geprüft werden. Hat man durch einen solchen Versuch festgestellt, wieviel der $^1/_{10}$ Normalalkalilösung infolge mangelnder Reinheit der Reagenzien zur Sättigung der etwa überdestillierten sauren Produkte verbraucht wird, so kann man bei den mit denselben Reagenzien vorgenommenen Untersuchungen eine dem entsprechende Korrektion anbringen. (Bihang till Svensk författnings-samling 1885. Nr. 60; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **10.** 250—51.)

Robert Freiherr von Malapert-Neufville, *Bakteriologische Untersuchung der wichtigsten Quellen der städtischen Wasserleitung Wiesbadens*, sowie einer Anzahl Mineralquellen zu Schlangenbad, Schwalbach, Soden i. T. und Bad Weilbach. *Ein Beitrag zur bakteriologischen Untersuchung natürlicher Gewässer.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 39 bis 88.)

R. Koch und **Gaffky,** *Versuche über die Desinfektion des Kiel- oder Bilgeraumes von Schiffen.* Das Gesamtresultat der Desinfektionsversuche, ausgeführt auf den Schiffen „Freya“ und „Hyäne“ in Wilhelmshafen läfst sich kurz folgendermafsen zusammenstellen.

1. Durch Sublimat können im Kielraume und dessen Inhalte die am meisten widerstandsfähigen Keime von Mikroorganismen getötet werden, und es läfst sich nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen schliefsen, dafs mit diesem Mittel auch eine sichere Vernichtung aller Infektionsstoffe, also eine sichere Desinfektion bewirkt werden kann. 2. Um diesen Zweck zu erreichen, ist eine gleichmäfsige Verteilung der Sublimatlösung im Kielraume erforderlich, und es ist von der Sublimatlösung so viel dem Kielwasser zuzusetzen, dafs in einer Probe desselben die Kupferreaktion eintritt. 3. Wenn sich das zu desinfizierende Schiff in Ruhe befindet, mufs die Sublimatlösung mit dem Kielwasser gemischt werden, was am zweckmäfsigsten mit Hilfe einer Pumpe geschieht. 4. Innerhalb von 18 Stunden kann die Desinfektion als beendet angesehen werden. Vermutlich ist dieselbe aber schon in einer kürzeren Zeit vollendet. 5. Nach einer viermaligen Spülung des Kielraumes bleiben in demselben so geringe Spuren von Quecksilber zurück, dafs eine Gefahr für die Gesundheit der auf dem Schiffe befindlichen Mannschaft nicht eintreten kann. 6. Das Schiffsmaterial wird durch die Sublimatdesinfektion anscheinend nicht beschädigt. 7. Die zu den Versuchen benutzte Pumpe hat so viel Quecksilber zurückgehalten, dafs ihre Verwendung zur Förderung von Trink- oder Spülwasser nicht ohne weiteres als zulässig erachtet wurde; auch schien es fraglich, ob dieselbe nicht mit der Zeit an ihrer Gebrauchsfähigkeit Einbufse erleiden würde.

Die sub 6 und 7 erwähnten Punkte konnten nur aufgrund von Untersuchungen entschieden werden, welche nach einem längeren Zeitraume über den Zustand der zu den Versuchen verwandten Schiffe und der Pumpe anzustellen waren. Derartige Untersuchungen haben denn auch etwa ein halbes Jahr nach Ausführung der Desinfektionsversuche stattgefunden und ergeben, dafs an beiden Schiffen keine Beschädigungen vorgefunden worden sind,

welche der Wirkung des Desinfektionsmittels hätten zugeschrieben werden können. Insbesondere hat das bei den Versuchen benutzte Druckwerk, sowie die zum Entleeren der Bilge gebrauchte Pumpe irgend welche von der Sublimatlösung herstammende Beschädigungen nicht gezeigt. Die inneren Teile waren mit einem schwarzen Schlamme überzogen, an welchem nichts Ungewöhnliches zu bemerken war, und welcher durch Reinigung entfernt werden konnte.

Was die Dosierung der Desinfektionsmittel anbetrifft, so wurden die Versuche mit Carbolsäure und Sublimat ausgeführt. Da für die Desinfektion das letztere von den Verfassern empfohlen worden ist, so sei bemerkt, dafs der Gehalt des Kielwassers auf mindestens 0,2 p. c. an diesem Salze zu bringen ist.

In der Praxis stöfst die Erfüllung dieser Bedingung auf erhebliche Schwierigkeiten, welche sich daraus ergeben, dafs die Menge des Kielwassers nicht mit Sicherheit zu bestimmen ist.

Um ein einfaches Kennzeichen zu besitzen, dafs das Kielwasser auch in der That einen hinreichenden Zusatz des Desinfektionsmittels erhalten hat, ist die Reaktion des Quecksilbers auf ein blankes Kupferblech zu empfehlen. Daraus geht auch hervor, dafs ohne einen derartigen Mafsstab die Desinfektion des Kielraumes eine ganz unsichere sein wird, und dafs also zur Schiffsdesinfektion nur solche Mittel sich eignen, welche eine ähnliche einfache Reaktion wie das Sublimat gestatten. (Arb. a. dem Kaiserl. Gesundheitsamte **1**. 199—221.)

G. Rohn, *Über Desinfektion von Kleidungsstücken, Wäsche etc. durch Hitze.* (Pol. Journ. **260**. 402—9.)

Kleine Mitteilungen.

Das Pasteurisieren des Exportbieres und die Behandlung der Korke. Exportbier pasteurisiert man am besten bei einer Temperatur von 50—55° R., welche Temperatur dann durch $^1/_2$—1 Stunde eingehalten werden soll. Die Korke, die aus der Rinde der Korkeiche erzeugt werden, enthalten im rohen Zustande gewisse Extraktivstoffe, die dem Biere einen Beigeschmack erteilen würden; aufserdem haften in den Rissen der Korke zahlreiche mikroskopische Organismen, die teils den Schimmel-, als auch den Spaltpilzen angehören. Durch das einfache Auskochen der Korke im Wasser wird aber nur eine geringe Menge dieser Organismen getötet, deshalb empfiehlt es sich, dem Wasser ca. 4—6 g Salicylsäure zuzusetzen und dann zu kochen. Statt mit Salicylsäure kann man die Korke eine Zeit lang in verdünnter Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk belassen und nachher mit kaltem, frischem Wasser abspülen. Die Korke sind an einem trocknen Orte aufzubewahren und erst vor deren Verwendung besagter Manipulation zu unterziehen. (Bierbrauer 1886.)

Seife zum Waschen der Wolle, von Mac Laren. Das Waschen der Wolle mit Soda allein, wie es mitunter für gröbere Sorten angewendet wird, ist nicht gut, weil die Wolle gelb, hart und brüchig wird. Der Gebrauch von gefaultem Urin ist jetzt ganz aufser Gebrauch gekommen und werden Seifen angewendet, und zwar sind Kaliseifen vorzuziehen, weil sie die Faser geschmeidig machen und bleichen, während Natronseifen das Gegenteil bewirken. Die Seife darf die Faser nicht angreifen und mufs rein sein, sonst schadet sie besonders beim Färben zarter Nuancen. Es empfiehlt sich, sie auf folgende Art darzustellen: 22$^1/_2$ kg Ätzkali gelöst in 40 l Wasser werden kalt langsam zu einer Mischung von 90 l Baumwollsamenöl und 9 kg durch Schmelzen gereinigten Talg fliefsen gelassen, die Mischung gut durchgerührt und einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, wonach die Verseifung beendet ist. Um stärkere Seifen zu erhalten, mufs man eindampfen. Die Wolle darf bei keiner zu hohen Temperatur gewaschen werden, weil sonst die Kräuselung verloren geht und sie schlecht spinnbar wird. (Oil and Col. Journ. 1886. 217; Ind.-Bl. **23**. 125—26.)

Einkitten von Glas in Metall, von H. Krätzer. Folgende Vorschriften werden empfohlen. 1. 160 g auf das feinste gepulvertes Kolophonium, 40 g weifses Wachs und 80 g englisch Rot (Caput mortuum) schmilzt man vorsichtig, setzt der schmelzenden Masse 20 g venetianisches Terpentin hinzu und rührt dann nach Entfernen des Feuers den fertigen Kitt mittels eines Holzspatels bis zum Erkalten um. Der Kitt wird warm aufgetragen. — 2. Man bedient sich eines guten, nicht spröden Siegellackes. Etwaige Sprödigkeit kann man durch einen Zusatz von ein wenig venetianischem Terpentin sofort aufheben. Bei der Verkittung des Glases in metallene Hülsen mufs stets sowohl das Glas, als auch die metallene Fassung vorher bis zum

Schmelzpunkte des Siegellacks erwärmt werden. — 3. Schellack wird vorsichtig (um Überhitzen zu vermeiden) mit einem gleichen Gewichte äufserst fein gepulverten Bimssteins versetzt und warm aufgetragen. — 4. Um Metall- oder Glasgegenstände für optische Gläser zu befestigen, damit dieselben beim Polieren in einer unverrückbaren Lage erhalten werden, bediene man sich eines Kittes, der aus einem Gemenge von 10 Tln. Pech und 1 Tle. weifsem Wachs besteht. (Württemberg. Gewerbebl.; Ind.-Bl. **23.** 127.)

Pyrophosphorsaures Eisenwasser, von C. Mönch. Die Lösung für pyrophosphorsaures Eisenwasser stellt man durch kalte 48 stündige Digestion von 1 Tl. pyrophosphorsaurem, präzipitiertem Eisen mit 2 Tln. pyrophosphorsaurem Natron dar; beide müssen vorher fein zerrieben sein. Die blafsgrüne Lösung wird filtriert und im Cylinder zugemischt; auf 200 g destilliertes Wasser 1 dg pyrophosphorsaures Eisen und 3 Atmosphären Kohlensäure. Bei grofsem Bedarfe fällt man aber direkt aus Eisensesquichlorid mit pyrophosphorsaurem Natron, wäscht bis zur Entfernung der letzten Spur von Chlor, überstreut den noch nassen Niederschlag mit fein pulverisiertem, pyrophosphorsaurem Natron und giefst das erforderliche Wasser nach und nach darauf. Auf diese Weise erhält man rasch eine dunkelgrüne Lösung, welche durch Sonnenlicht leicht zersetzt wird und daher geschützt werden mufs. So bereitetes Wasser schmeckt rein und angenehm, verdirbt nie und verträgt den Transport nach den Tropen. Die Anwesenheit von Chlornatrium hat keine Berechtigung und ist nur als eine durch unrationelle Bereitung entstandene Verunreinigung zu betrachten. (Ztschr. f. Mineralwasserfabrikanten; Ind.-Bl. **23.** 198.)

Kitte für Eisenteile. Kitte werden in den Schlossereien ziemlich häufig angewendet, nicht allein um feste, sondern auch um dichte Verbindungen herzustellen, denn wir müssen unter „Kitten" auch das Eingiefsen von Steinzapfen mit Gips, Blei oder Schwefel rechnen, also jenes Verfahren, welches mit Vergiefsen bezeichnet wird. Kitte im gewöhnlichen Sinne zum Verdichten finden Anwendung bei Legung von Gas- und Wasserleitungsröhren, Einrichtungen von Wasserheizungen etc. Es kann aber auch Metall selbst wieder als dichter Kitt benutzt werden, wie dies z. B. bei dem Verlegen gufseiserner Gas- und Wasserleitungsröhren der Fall ist. *Eisenkitt, Rostkitt.* Zur Vereinigung von Gufs- und Schmiedeeisen, z. B. Wasserleitungsröhren, gufseiserne Koch- und Waschkessel etc. 1. 2 Tle. gepulverter Salmiak, 1 Tl. Schwefelblumen werden gemengt und gut verschlossen aufbewahrt. Zum Gebrauche wird 1 Tl. des Gemenges mit 20 Tln. feiner Eisenfeilspäne gemengt und das Ganze mit Wasser, dem der sechste Teil Essig oder einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden ist, zu einem steifen Brei gerührt. Dieser Kitt mufs frisch in die blank gemachten, womöglich abgefeilten Flächen der Fuge eingestrichen oder eingedampft werden. — 2. Vorzüglich ist folgender Eisenkitt: 1 Tl. Schwefel, 2 Tle. Salmiak und 16 Tle. Eisenfeilspäne (sehr fein) werden gemengt; bei der Verwendung wird noch das gleiche Gewicht Eisenfeile zugegeben und das ganze mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden sind, zu einem dicken Brei angerührt. — 3. 100 Tle. rostfreie Eisenfeilspäne (fein gestofsene Dreh- und Bohrspäne von Gufseisen) und 1 Tl. Salmiak mit Urin angefeuchtet. — 4. Zum Kitten feiner Gufsstücke (Verzierungen an eisernen Öfen und Kaminen etc.) wird bei dem unter 3 angegebenen Kitt an Stelle der Feilspäne feinpulveriges Eisen (aus den Droguenhandlungen als Ferrum pulveratum zu beziehen) verwendet. Diese Eisenkitte binden dadurch, dafs sie in sich und mit den umgebenden Eisenteilen fest zusammenrosten. Sie erhärten nach einigen Tagen vollkommen und dürfen erst dann der Hitze ausgesetzt werden.

Wasserdichte Kitte für Gas- und Wasserleitungsröhren (besonders geeignet zur Anwendung im Kleinen). 1. Gemahlenes Bleiweifs oder Mennige wird mit dickem Leinölfirnis zu einem steifen Brei angerieben. Dieser Kitt findet ausgedehnte Verwendung zum Dichten der schmiedeeisernen Gasleitungsröhren, zum Dichten der Nietnähte an Gasometern, Warmwasseröfen, gufseiserner Flantschenrohre für Warmwasserheizungen. Der mit Mennige angemachte Kitt ist auch unter dem Namen Mennigkitt bekannt; zuweilen wird demselben etwas gemahlener Gips zugesetzt. Mennigkitt trocknet sehr langsam, dichtet aber schon vor dem völligen Erhärten und hält nach dem Erstarren sehr fest. — 2. Billiger sind folgende Kitte: 1 Tl. Bleiweifs, 1 Tl. Braunstein, 1 Tl. weifser Pfeifenthon mit Leinölfirnis angemacht; oder 2 Tle. Mennige, 5 Tle. Bleiweifs, 4 Tle. Thon mit Leinölfirnis angerieben. — 3. Für Verwendung im grofsen zu Wasserleitungsröhren: 24 Tle. römischer Cement, 8 Tle. Bleiweifs, 2 Tle. Silberglätte, 1 Tl. Kolophonium, in Gestalt feiner Pulver miteinander gemengt und mit altem Leinöl, etwa 2 Tle. auf 20—25 Tle. des Gemenges; mufs dabei kochend erhalten werden und wird noch 1 Tl. Kolophonium darin aufgelöst.

Mittel zur Befestigung von Eisen in Stein. 1. Vergiefsen mit Gips. In den Stein wird ein Loch eingearbeitet für den aufzunehmenden Eisenteil, welches zweckmäfsig nach innen etwas erweitert wird. Ist der Steinzapfen eingezwängt, so wird der Zwischenraum mit Gips ausgegossen oder ausgestrichen. Dem Gips kann man etwas Eisenfeile zusetzen, wenn die entstehenden Rostflecken nicht stören. Zweckmäfsig ist es, um das Anhaften des Gipses am Stein zu erleichtern, die Lochwände vor dem Eingiefsen anzufeuchten, was durch Eingiefsen oder Einspritzen (mit dem

Munde) von Wasser geschieht. Bei gröfseren Steinzapfen werden unmittelbar nach dem Vergiefsen noch schlanke Eisenkeile in den Gips eingetrieben, wodurch man denselben zwingt, die Zwischenräume genau zu füllen und sich nach allen Seiten fest anzulegen. — 2. Vergiefsen mit Schwefel. Schwefel wird angewendet z. B. bei der Befestigung von Geländerteilen in Stein etc., doch hat sich vielfach gezeigt, dafs der Schwefel durch atmosphärische Einflüsse schnell zerstört wird; dünne Steinteile werden beim Vergiefsen mit Schwefel auch häufig zersprengt, weil sich derselbe beim Erstarren ausdehnt. Dies soll jedoch durch einen Zusatz von Kolkothar zu verhindern sein. — 3. Vergiefsen mit Blei ist die haltbarste, aber auch teuerste Methode der Befestigung von Eisenteilen in Stein. Nachteilig ist hierbei nur, dafs zuweilen an der Berührungsstelle zwischen Blei und Eisen das letztere stark rostet — zerfressen wird —, wie man an Geländerteilen vielfach zu beobachten Gelegenheit hat. (Dampf; Ind.-Bl. **23.** 142.)

Vergoldung von Elfenbein und Glas. Ein Verfahren, ornamentale Zeichnungen auf Elfenbein oder Glas zu vergolden ist, die Zeichnung mittels eines mit Chlorgoldlösung befeuchteten, feinen Kameelhaarpinsels zu übermalen und dann das so bemalte Glas oder Elfenbein über die Öffnung einer Flasche zu halten, in welcher (durch die Wirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zinkspäne) Wasserstoffgas erzeugt wird. Der Wasserstoff verwandelt das Chlorgold auf den gemalten Oberflächen in metallisches Gold, und das so gebildete Goldhäutchen (das übrigens aufserordentlich dünn ist) erhält nach Beendigung der Operation in kurzer Zeit einen sehr schönen Glanz. Eine andere, zum gleichen Zwecke vorgeschlagene Methode, auf Glas anwendbar, ist folgende: Man bereite etwas Goldpulver, indem man einige Goldblätter mit etwas Honig oder dickem Gummiwasser in einen irdenen Mörser giebt, die Mischung so lange verreibt, bis das Gold ganz zu Pulver geworden ist, und dann den Honig oder Gummi durch wiederholtes Aufgiefsen von warmem Wasser mit darauffolgendem Abklären entfernt. Dieses Goldpulver wird mit einer starken Boraxlösung gemischt und damit die Zeichnung übermalt. Sobald es trocken, bringe man das Glas in einen Ofen und setze es beträchtlicher Hitze aus; dies wird den Borax verglasen und das Gold sehr fest an das Glas kitten. (Ind. Review.; Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1886. 109.)

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. Dragendorff (Vf.) und Hildebr. Baron Tiesenhausen. III. Über Chloralhydrat. Der Nachweis des Chloralhydrates in Organen und Mischungen wurde bisher so geführt, dafs man diese zunächst bei Gegenwart verdünnter Säuren und dann nach Zusatz von Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion destillierte. Ergab die erste Destillation der sauren Flüssigkeit kein Chloroform, fand sich dann aber im alkalischen Destillate letzteres, so nahm man an, dafs es aus Chloralhydrat entstanden und demnach die Gegenwart desselben im Untersuchungsobjekte anzeige. Gegen dieses Verfahren liefs sich einwenden, dafs Chloralhydrat als solches in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig, und dafs durch die erste Destillation der sauren Mischung ein kleiner Verlust an Chloralhydrat stattfinden könne. Vf. hat bereits in der zweiten Auflage der „Ermittelung von Giften" bemerkt, dafs diese kleinen Chloralmengen aus dem Destillate durch Ausschütteln mit Äther etc. gewonnen werden können. Auch darauf hat Vf. gelegentlich schon aufmerksam gemacht, dafs bei der Untersuchung auf Alkaloïde etc., falls Chloralhydrat im Objekte anwesend, dieses bei gewissen Ausschüttelungen gewonnen werden könne. Da bei dieser Gelegenheit das Chloralhydrat selbst, nicht ein Zersetzungsprodukt desselben isoliert und erkannt wurde, worin immerhin den Zwecken der gerichtlichen Chemie mehr gedient ist, so fragte es sich, ob man nicht überhaupt im Anschlufs an des Vf.s Methode der Alkaloidnachweisung das Chloralhydrat aufsuchen könne, resp., falls dies möglich, welche Methode, diejenige der Destillation als Chloroform, oder diejenige der Ausschüttelung als Chloralhydrat die gröfsere Empfindlichkeit besitze. Die von Hildeb. Baron Tiesenhausen ausgeführten Versuche (Diss. Dorpat. 1885) hatten folgende Resultate.

Zum Ausschütteln des Chloralhydrates aus reiner Wasserlösung zeigten sich Petroläther, Benzin und Chloroform, da ihr Lösungsvermögen nicht grofs ist, nicht sehr geeignet. Leicht liefsen sich die Ausschüttelungen bewerkstelligen mit Äther und — wenn auch nicht so leicht — mit Essigäther. Es folgt hieraus, dafs bei Vf.s Gange der Untersuchung auf Alkaloide etc., solange die drei erstgenannten Flüssigkeiten verwendet werden, keine wesentlichen Komplikationen eintreten werden, während, wo Äther oder Essigäther in Anwendung kommen, mit der Möglichkeit, Chloral zu isolieren, gerechnet werden mufs. Sodann wurde nachgewiefsen, dafs, wo zu Auszügen aus Mischungen und Organen Alkohol gesetzt und dieser abdestilliert wurde, in den ersten zwei Dritteilen des Destillates so gut wie kein und auch im letzten Anteile des alkoholischen Destillates nur wenig Chloralhydrat sich verflüchtigte, und dafs aufserdem diese kleinen Quantitäten durch Ausschütteln des letzten Drittels des Destillates mit Äther (und etwas Wasser) wiedergewonnen werden können. Endlich wurde ermittelt, wie oft die Ätherbehandlung erfolgen müsse, um aus Wasserlösung bekannte Mengen Chloralhydrat wiederzugewinnen. Bei je 75 ccm Wasserlösung mufste mit je 25 ccm Äther fünfmal behandelt werden, wenn 0,05 g, dreimal, wenn 0,01 g, zweimal, wenn 0,005 g Chloralhydrat vorhanden waren. 0,001 g konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Abscheidungsverfahren für Speisebrei, Blut etc. bestand dementsprechend darin, daſs man mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzte, daſs deutlich saure Reaktion eintrat, dann die Mischung mit drei Raumteilen Alkohol von 96 % Tr. mischte, 25 Stunden mazerierte, dann filtrierte, das Filtrat in flachen Schalen an die Luft stellte, um den Alkohol zu verflüchtigen, dann den wässerigen Rückstand zunächst mit Petroläther ausschüttelte, welcher in diesem Falle kaum Spuren von Chloral, wohl aber Fette etc. aufnahm, und endlich nach dem Abtrennen des Petroläthers die wässerige Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther erschöpfte. Nachdem der Äther verdunstet war, wurden mit dem Rückstand die später zu erwähnenden Chloralreaktionen ausgeführt. In Speisebreimischungen von 100 ccm konnten so noch 0,01 g und 0,005 g Chloralhydrat aufgefunden werden. Aus Blut lieſs sich anfangs das Chloral erst dann in nachweisbarer Menge isolieren, wenn gröſsere Quantitäten des letzteren (0,5—1 g auf je 100 ccm) angewendet waren. Da aus Mischungen mit Blutserum weit geringere Mengen (0,1 g auf 100 ccm) wieder isoliert wurden, so muſste versucht werden, ob etwa die Blutkörperchen das Vermögen besitzen, das Chloralhydrat zu fixieren, resp. ob sie auch nach Austritt aus dem Körper befähigt sind, Chloral zu zersetzen. Bei einem neuen Versuche (0,05 g Chloralhydrat auf 100 ccm) lieſs sich darthun, daſs die Coagula, welche aus Chloralblut durch Alkohol gefällt und mehrmals mit Weingeist gewaschen waren, bei Destillation mit Natronhydrat Chloroformreaktionen liefern, also daſs in sie mit den Blutkörperchen auch Chloral übergegangen war. Als dann vor Behandlung mit Alkohol eine neue Portion Chloralblut (0,1 g auf 100 ccm) zunächst mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Citronensäure behandelt und erst, nachdem im Verlauf einiger Stunden die Blutkörperchen gröſstenteils vernichtet waren, Alkohol zugesetzt wurde, wurde nach dem Mazerieren und Filtrieren eine Flüssigkeit erhalten, welche nach Beseitigung des Alkohols nicht mehr filtrierbar war und beim Ausschütteln mit Äther diesem viel Farbstoff abtrat. Die Ätherausschüttelungen muſsten nach dem Verdunsten an der Luft nochmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahiert werden, und dieser Auszug gab das Chloral bei erneuertem Ausschütteln mit Äther so rein ab, daſs seine Reaktionen gelangen. Immerhin wird für Blut die Destillationsprobe den Vorteil gröſserer Empfindlichkeit haben, da mittels derselben noch 0,05 g Chloralhydrat in 100 ccm Blut eine starke Isonitrilreaktion geben. Harn, welchem man auf je 100 ccm 0,01 g und 0,005 g Chloralhydrat zugesetzt hatte, gab (ohne Alkoholbehandlung), nachdem er zunächst mit Petroläther gereinigt war, an Äther so viel Chloral ab, daſs die Reaktionen gelangen. Stoffe, welche die wesentlichen Reaktionen des Chloralhydrates teilten, lieſsen sich im Speisebrei, Harn und Blut nicht auffinden, Das Ergebnis dieser Versuche ist, daſs bei Harn- und Speisebreimischungen die Ausschüttelmethode ziemlich gleich empfindlich wie die Destillationsmethode ist, daſs diese aber bei Blut und blutreichen Organen den Vorzug verdient.

Zum Nachweis des Chloralhydrates dienten folgende Reaktionen: Erwärmen des ausgeschüttelten und völlig trockenen Chloralhydrates mit alkoholischer Natronlösung und wenig reinem Anilin. Der Geruch nach Isonitril konnte noch, wenn auch allerdings schwach, mit $^1/_{60000}$ g Chloralhydrat erhalten werden. Erwärmung des Hydrates mit 1—2 Tropfen konzentrierter wässeriger Kalilauge und einer geringen Menge Naphtol auf 50°. Die schön blaue Färbung, welche hier, ebenso wie beim Chloroform, eintritt, konnte noch bei $^1/_{24000}$ g Chloralhydrat erkannt werden.

Erwärmen mit Kalilauge und Nachweis der entstandenen Ameisensäure mit Silbersalpeter. Wurde noch mit $^1/_{9000}$ g erhalten. Die Braunfärbung mit Schwefelammonium, welche Ogston beschrieben hat, tritt noch mit $^1/_{9000}$ g ein, die Rosafärbung mit Kalkwasser und Schwefelwasserstoff höchstens mit $^1/_{1500}$ g.

Beim Nachweis des Chlorals in Organen etc. wurden namentlich die beiden ersten Reaktionen verwendet.

Tierversuche mit Katzen, welche nur wenig Chloralhydrat vertragen (0,5—1 g) und Hunden, denen man bedeutend gröſsere Dosen beibringen kann, ergaben, daſs bei Katzen auch nach 1 g im Harn Chloralhydrat nicht nachweisbar ist, während bei Hunden (10 kg) nach der Anwendung von 8 g ein kleiner Anteil des Mittels unverändert in den Harn überging und dort nachgewiesen werden konnte. Die Urochloralsäure, welche beim Durchgang durch den Körper aus einem Teil des Chlorals entsteht, stört den Nachweis des unverändert aus dem Körper abgeschiedenen Chloralhydrates nicht. Sie giebt bei der Destillation mit Natronhydrat kein Chloroform und wird auch, wenn man den Harn nach der oben beschriebenen Methode ausschüttelt, bei der mit dem Rückstande der Ausschüttelung vorgenommenen Isonitril- oder Naphtolreaktion keine Veränderungen bedingen, welche mit den Chloralreaktionen verwechselt werden können. Durch Äther wurde allerdings, um zu erfahren, ob auch Urochloralsäure in Äther übergeht, aus dem Chloralharn (500 ccm Hundeharn nach 8 g Chloralhydrat) eine Masse isoliert, welche nach der Zerstörung mit Salpetersäure und dem Verpuffen mit reinem Salpeter eine Chlorreaktion gab, aber auch aus normalem Harn wurde so eine Masse isoliert, welche, wenn auch schwächere, Chlorreaktionen lieferte.

In den Organen eines Katers (3200 g Gewicht), welcher 0,5 g Chloralhydrat per os erhalten und nach 22 Stunden gestorben war, lieſs sich durch die Ausschüttelmethode kein Chloral nachweisen. Gleiches Resultat wurde bei zwei Katzen (3600 und 2850 g) beobachtet, welche 3, resp.

$2^1/_2$ Stunden nach der Einführung von 0,5 g Chloralhydrat stranguliert waren. Dagegen liefs sich nach zwei Stunden aus dem Magen eines Katers (2900 g), welchem 0,5 g Chloralhydrat beigebracht war, noch unverändertes Chloral isolieren, und ebenso war es bei einem gleich schweren Kater, welcher $1^1/_2$ Stunden nach Einführung von 0,5 g stranguliert war. Bei einem Kater (3300 g), welcher nach Darreichung von 1 g Chloralhydrat nach fünf Stunden verstorben war, konnten in keinem der Organe, auch nicht im Magen, Chloralreaktionen erhalten werden, wohl aber fand sich im Magen eines mit 3 g Chloralhydrat innerhalb zwanzig Minuten vergifteten Katers (2500 g) und eines anderen nach gleicher Dosis in $1^1/_3$ Stunde verstorbenen noch unverändertes Chloral. Und es hielt sich im Magen eines in ähnlicher Weise vergifteten Katers (Tod nach $^1/_4$ Stunde) das Gift auch noch innerhalb der nächsten drei Wochen bei Zimmertemperatur. Auch die Destillationsprobe liefs bei einer Katze, welche durch 3 g Chloralhydrat in 45 Minuten getötet worden war, nur im Magen das Gift nachweisen; Hirn, Leber, Blut und Dünndarm wurden vergeblich darauf untersucht. Bei einem Hunde von 5000 g Körpergewicht, welcher nach 3 g Chloralhydrat in zwölf Stunden verstorben war, wurde gleichfalls in Leber und Dünndarm durch die Ausschüttelmethode vergeblich auf das Gift untersucht. Im Magen liefs sich dasselbe deutlich und im Blute spurweise nachweisen. Bei einem anderen gleich schweren Hunde wurde nach derselben Dosis, als in zehn Minuten völlige Bewustlosigkeit eingetreten war, in 100 ccm Blut der Carotis commun. dextra die Chloralreaktion bei der Destillationsprobe erlangt und ebenso bei einem Hunde (5500 g), welcher nach 5 g Chloralhydrat innerhalb einer Stunde verendet war, durch die Ausschüttelmethode. Auch in Blut, Leber und Dünndarm eines unter gleichen Bedingungen verstorbenen Hundes (zwei Stunden nach der Einführung) liefs sich durch Destillation die Isonitrilreaktion erkennen, nicht aber im Hirn und den Lungen desselben Tieres. (Pharm. Ztschr. Rfsl. **25.** 309—12 und 321—23.)

Über Kognak. Mit dem Namen Kognak werden spirituöse Weindestillate benannt, welche nicht mehr wie 50—60 p. c. Alkohol enthalten, während sogenannter Weinsprit 80—90, auch bis 95 p. c. an der Alkoholwage zeigt.

Kognak und Weinsprit sind deshalb zwei entschieden verschiedene Stoffe, die sich aber auch weiter dadurch voneinander unterscheiden, dafs der Weinsprit gar keinen oder nur ungemein schwachen Geruch nach dem Rohmaterial (dem Weine), aus welchem derselbe erzeugt worden ist, besitzt, wogegen das Aroma des Kognaks nicht selten deutlich an jenen Wein erinnert, aus welchem derselbe gewonnen worden ist. Während man zur Erzeugung des Weinsprites leichte, verdorbene, stichige, aber sonst reinschmeckende Weine nimmt, kann man zur Darstellung von Kognak nur reines, wertvolleres Material verwenden, da in demselben nicht blofs die Alkoholizität, sondern auch das feine, zarte und edle Aroma Beachtung findet, und darin der Wert des Produktes liegt. Das feinste Produkt liefert bis jetzt Frankreich, und zwar speziell das Departement Charente, in welchem wiederum die Umgebung von Kognak den ersten Platz mit ihrem Cognac fine champagne einnimmt. Den zweiten Rang behaupten nach Hamm die Kognaks oder, wie man in Frankreich zu sagen pflegt, Eaux de vie aus den Kantonen Chateauneuf, Blanzac, einem Teile des Kantons Angoulême, sowie aus den Kantonen Archiac und einzelnen Gemeinden der Kantone Joufac, Pons und Saints des Departements Charente inférieure. Diese Branntweine werden mit dem Namen „Cognac petite champagne“ belegt und vorzugsweise zum Versatz (dosage) von Champagner verwendet.

Die „fins bois“, welche Kognaks dritter Klasse ausmachen, werden destilliert aus den Weinen von Barbezieux, Prouillac, Matha u. a. und erhalten erst ihre gewisse Feinheit durch jahrelanges Lagern. Die geringsten Sorten sind endlich jene, welche aus den in den Gemeinden Aigrefeuille, Surgères, St. Jean d'Angely und La Rochelle, sowie auf den Inseln Pré und Oléron gekelterten Weinen destilliert worden sind. Diese Sorten Kognaks tragen den Namen „Deuxièmes bois“ oder „Eaux-de-vie de Saintogne“. Mit Kognak sind nicht zu verwechseln die sogen. „Armagnacs“ oder die Eaux-de-vie de Montpellier oder Eaux-de-vie de Langue d'oc, die zwar sehr oft unter dem Namen Kognak in den Handel kommen, sich aber wesentlich von demselben schon im Geschmacke und Geruche unterscheiden. Man ist bis jetzt noch völlig im Unklaren, welche Traubensorten den besten zur Kognakdarstellung verwendbaren Wein liefern, und wie hoch die Traubenreife nötig ist, um diesen letzteren zu geben. Soviel steht fest, dafs nicht nur die Traubensorte, sondern auch der Boden, ja die mehr oder weniger südliche Gegend einen bestimmten Einflufs auf die Güte, das Bouquet, des fertigen Produktes ausüben. Man hat gefunden, dafs der Kognak umsoweniger fein wird, aus je alkoholreicheren Weinen derselbe hergestellt worden, und dafs man das beste Produkt aus Weinen erzeugt, die aus auf grauem, kalkiglehmigem Boden gewachsenen, nur notreif gewordenen Trauben gewonnen worden sind. Im grofsen und ganzen wird der Most gewöhnlich mit Wasser versetzt und bei hoher Temperatur zur Gärung gebracht, so dafs stark alkoholreiche Weine entstehen. Man läfst lagern und brennt erst nach erfolgtem Abziehen in Apparaten, welche in den seltensten Fällen Rektifikationsvorrichtungen besitzen.

Man bringt den zu destillierenden Wein in ein steinernes Gefäfs und von dort mittels einer Pumpe in einen Kupferkessel, den Vorwärmer (Chauffevin), von wo er in die Destillierblase ab-

fliefsen kann. Im Vorwärmer und in der Destillierblase wird der Wein meistenteils durch direktes Feuer angewärmt, und zwar anfangs stark, später abnehmend immer schwächer und schwächer. Nach einiger Zeit beginnt an der Mündung der Kühlröhre ein weifser, für gewöhnlich durchsichtiger Lutter (Broullis genannt) zu fliefsen, welcher etwa ein Achtel des Weines beträgt, der aus der Steinkufe in den Vorwärmer und von dort in die Destillierblase gekommen ist. Was dann noch in der letzteren zurückbleibt, wird weglaufen gelassen. Der vorbemerkte Destillationsvorgang wiederholt sich stets in gleicher Weise. Der vorbemerkte Lutter wird jedoch erst durch nochmalige Destillation (Rektifikation) auf den richtigen Alkoholgehalt (55—60 p. c.) gebracht, bei welcher Gelegenheit gewöhnlich der Vor-, wie auch der Nachlauf getrennt aufgefangen werden, denn im Vorlauf ist der meiste aromatische Geschmack und die feinste Blume konzentriert, wogegen der Nachlauf nur auf Weinsprit verarbeitet werden kann. Bei verdorbenen Weinen mufs sowohl der Vor-, wie der Nachlauf von dem eigentlichen Kognak getrennt aufgefangen und gesondert werden. Der fertige Kognak mufs nun, ehe er gebrauchsfähig ist, lagern, und zwar geschieht dies ausschliefslich in Fässern aus weifsem Eichenholz, welchem derselbe etwas Gerbsäure und Farbstoff entzieht und dadurch jene schöne tief goldbraune Farbe erhält, die man am Kognak so sehr schätzt, die aber auch — leider! — meistens durch eine Lösung von Karamel (Zuckercouleur) hervorgebracht wird, so dafs es wahrlich als Seltenheit betrachtet werden kann, ungefärbten Kognak zu finden.

Ein Zusatz von Önanthäther wird unter allen Umständen, so oft auch dieses behauptet wird, unterlassen, um so mehr, als dieser Stoff gar nichts zur Besserung des Kognaks beitragen, im Gegenteil denselben verschlechtern würde. Önanthäther besitzt überhaupt, in gröfseren Mengen gerochen, einen widerwärtigen Geruch und ist nur in minimalen Mengen irgend einer Spiritusmischung beigefügt erträglich, ohne auch nur im mindesten ein dem Kognak ähnliches Getränk zu liefern. Wenn STAMMER in seinem Buche „Die Branntweinbrennerei“ sich auf „Duplais, Traité de la fabrication de liqueurs“ stützend, anführt, dafs man dem frischbereiteten Branntweine Zusätze giebt, um denselben rasch altern und trinkbar zu machen, so beruht dieses auf einem Irrtume; denn die von DUPLAIS gegebenen Vorschriften sollen den Armagnac oder Montpellier nachahmen, was sie auch im entferntesten zu thun gar nicht in der Lage sind.

Das Aroma des Kognaks ist, wie wir schon eingangs erwähnt, ein höchst verschiedenes, und nur jahrelange Übung ist im stande, sich ein gewisses Urteil über die Güte des Produktes zu bilden.

Will man sich von der Feinheit irgend eines Kognaks überzeugen, so schwingt man am besten ein Gläschen mit demselben aus und stürzt dasselbe dann auf ein Blatt reines Papier um. Man riecht zuerst die flüchtigsten, feinsten Bouquetstoffe, dann den Alkohol und schliefslich die Spuren von Önanthäther, welche jeder Kognak oder Weinbranntwein enthält, schliefslich jene Geruchsstoffe, welche das Bouquet, die Sorte charakterisierend, bilden.

Eine Unterscheidung des echten Kognaks vom sogen. Façonkognak mittels chemischer Reaktionen, wie WIEDERHOLD vorschlug, ist nicht mafsgebend. WIEDERHOLD basierte seine Untersuchungsmethode darauf, dafs echter Kognak sauer reagiere, Façonkognak aber nicht, sowie dafs im echten Kognak auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung eine tiefschwarze Farbe entstehe, eine Erscheinung, welche bei Façonkognak nicht eintritt. Nun ist es aber eine Thatsache, dafs auch Façonkognak sauer reagiert, da derselbe aus den verschiedensten Ätherarten zusammengesetzt wird, und sich auch durch Eisenchloridlösung schwarz färbt, da man eine gewisse Menge Eichenrindentinktur gewöhnlich zuzusetzen pflegt, um den eigentümlichen Geschmack hervortreten zu lassen. Beim Einkauf von Kognak ist man deshalb mehr oder minder auf die Ehrenhaftigkeit und die Solidität des Hauses angewiesen, von welchem man denselben bezieht. Seitdem die Phylloxera unseligen Andenkens grofse Verheerungen in den Weinbergen Frankreichs angerichtet hat, ist die Produktion von Kognak in Frankreich eine geringere geworden, wird aber ersetzt durch die in Österreich und Deutschland in Schwung kommende Darstellung des Branntweins aus Wein, welcher das französische Produkt mit der Zeit ganz aus dem inländischen Verkehre zurückdrängen wird. (SCHÖNBERG's Journ. f. Spiritus u. Prefshefe-Ind.; Ind.-Bl. **23.** 129—30.)

Farbiger Kitt zum Ausbessern schadhafter Zinkornamente. Rührt man eine Natronwasserglaslösung von 33° B. mit feiner Schlemmkreide unter Zusatz von Zinkstaub (sogen. Zinkgrau) recht innig zu einer dicken, plastischen Masse an, so erhält man nach 6—8 Stunden eine erhärtende, aufserordentlich fest werdende graue Masse. Poliert man dieselbe nach dem Erhärten mit einem Achatsteine, so nimmt sie die glänzende weifse Farbe des metallischen Zinks an, so dafs man mit dieser Masse schadhaft gewordene Zinkornamente und Zinkgefäfse sehr dauerhaft ausbessern kann. Dieser Kitt haftet übrigens an Stein und Holz ebenso fest, wie an Metallen und Glas und eignet sich auch zur Ausbesserung von Trinkgläserbeschlägen etc. vorzüglich. (Schweiz. Industrie- und Handelszeitung; Ind.-Bl. **23.** 215.)

Zur Prüfung von Pfefferminzöl, von FRITZSCHE. Seit der Massenfabrikation von Menthol wird das des Menthols beraubte Öl als gutes Pfefferminzöl in den Handel gebracht. Zur

Ermittelung des verminderten Mentholgehaltes von Pfefferminzöl empfiehlt Verf. ein trocknes Reagensglas etwa $^3/_4$ voll mit dem zu prüfenden Öle zu füllen, zu verkorken und in einer Kältemischung (Schnee oder Eis und fein gepulvertes Kochsalz gleicher Teile) bis zum Niveau des Öles zu halten. Nach 10—15 Minuten wird gutes Pfefferminzöl trübe und von dichter Konsistenz. Man fügt nun 4—5 kleine Mentholkrystalle hinzu, verkorkt, schüttelt und stellt das Reagensglas in die Kältemischung zurück. Gutes Pfefferminzöl wird dann in wenigen Minuten zu einer festen weifsen Krystallmasse erstarren, während ein des Menthols beraubtes oder ein verfälschtes Öl flüssig und mehr oder minder klar bleiben wird. (Pharm. Rundschau New-York; Ind.-Bl. **23.** 166.)

Darstellung schwarzer Ölfarbe. Hierzu bedarf es nur der Anwendung von Schwefelblei, welches beim Erhitzen von Schwefel enthaltendem Leinöle mit Bleiglätte, Mennige, Bleizucker etc. entsteht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Schwefel und Bleioxyd ist so zu wählen, dafs nach der Bindung sämtlichen Schwefels noch so viel Bleioxyd übrig bleibt, um das Leinöl in trocknenden Firnis zu verwandeln, wozu durchschnittlich etwa 3 p. c. vom Gewichte des Leinöles erforderlich ist. Statt des Leinöles kann man von vornherein gut trocknenden Bleifirnis wählen und dann die Menge der zuzusetzenden Bleiverbindungen vermindern. In allen Fällen thut man gut, von Bleioxyd etwas mehr zu nehmen, als dem angegebenen Verhältnisse entspricht, auf 1 Tl. Schwefel etwa 10 Tle. Bleioxyd. Enthält der Firnis auch nur eine geringe Menge freien Schwefels, so trocknet die Farbe nach dem Ausstreichen nicht, während bei richtiger Bereitung der Anstrich schon nach sechs Stunden vollkommen trocken ist.

Eine gute Anstrichfarbe erhält man bei nachfolgend beschriebenem Verfahren: Man erhitzt 100 Tle. Leinölfirnis, der unter Anwendung von Bleipräparaten bereitet sein mufs, bis zur beginnenden Dämpfebildung, setzt nach und nach 15 Tle. Bleiglätte oder Mennige hinzu, wartet unter fortgesetztem Erhitzen und Umrühren deren vollständige Lösung ab und trägt dann allmählich 1,5 Tle. Schwefelblumen ein, wobei die Vereinigung des Schwefels mit dem Blei durch fleifsiges Umrühren unterstützt wird. Schliefslich giebt man noch 2 Tle. Bleioxyd hinzu, um sicher zu sein, allen Schwefel zu binden, setzt das Erhitzen noch einige Zeit, etwa eine halbe bis eine Stunde fort, läfst dann etwas abkühlen und verdünnt die in der Kälte ziemlich dickflüssige Masse mit Terpentinöl bis auf die zum Anstreichen erforderliche Konsistenz. Die Bildung von Schwefelblei geht sehr leicht von statten. In dem Mafse, als man den Schwefel einträgt, schwärzt sich der Firnis mehr und mehr, während durch Ausscheidung des gelösten Bleies als festes Schwefelblei die anfangs ziemlich konsistente Masse dünnflüssiger wird. (Techniker; D. Ind.-Ztg. **27.** 218.)

Inhalt: Bungener, H., Bitterstoffe des Hopfens 627. — Dragendorff, G., u. H. Baron Tiesenhausen, Gerichtl. Chemie (Chloralhydrat) 636. — Farbiger Kitt zum Ausbessern schadhafter Zinkornamente 639. — Fritzsche, Prüfung von Pfefferminzöl 639. — Hesse, W., Apparat zur Sterilisierung der Milch 631. — Japp, Fr. R., und J. Raschen, Verbb. von Benzil und Benzoin mit Alkoholen 625; Einw. von Phosphorsulfid auf Benzophenon 626. — Kitte für Eisenteile 635. — Koch, R., und Gaffky, Desinfektion des Kielraumes von Schiffen 633. — Kognak 638. — Krätzer, H., Einkitten von Glas in Metall 634. — Mac Laren, Seife zum Waschen der Wolle 634. — v. Malapert-Neufville, R. Freiherr, Wasseruntersuchung 633. — Mönch, C., Pyrophosphorsaures Eisenwasser 635. — Mulder, E., Eigensch. der normalen Cyanursäure 625. — Norton, L. M., und F. L. Bardwell, Einw. von Isobuttersäure auf Anilin 627. — Ölfarbendarstellung 640. — Pasteurisieren des Exportbieres 634. — Rohn, R., Desinfektion durch Hitze 634. — Thoms, H., Bitterstoff der Kalmuswurzel 626. — Vergoldung von Elfenbein und Glas 636. — Verwaltungskomitee der Königl. Schwed. Landwirtschaftsakademie, amtl. Kontrolle der Butter in Schweden 632. — Wolffhügel, G., Keimgehalt brauchbarer Trinkwässer 631.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I erscheint binnen kurzem.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Septemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

H. Mac Leod, *Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen mit besonderer Berücksichtigung des Zustandes des entwickelten Sauerstoffes.* Die Versuche wurden angestellt, um die Menge des Ozons zu bestimmen, welches bei der Elektrolyse entsteht. Die negative Elektrode bestand aus einem dünnen Platinbleche, die positive aus einer mit Quecksilber gefüllten Röhre, in welche dünne Platindrähte von 0,045 und 0,027 mm Durchmesser eingeschmolzen waren. Die ganze Länge der Platindrähte war ungefähr 6 mm. Die Elektrolyse wurde im U-Rohre, welches mit Eiswasser umhüllt war, vorgenommen. Der Wasserstoff wurde über Wasser aufgefangen und der ozonisierte Sauerstoff zuerst durch eine Jodkaliumlösung geleitet und dann ebenfalls aufgefangen. Die Menge des Ozons bestimmte man durch Ansäuern der Jodkaliumlösung und Entfärbung mittels einer normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natron. In der elektrolysierten Flüssigkeit findet sich eine oxydierende Substanz, welche nicht Hydroxyl, sondern wahrscheinlich BERTHELOT's Überschwefelsäure ist. Die Menge des darin enthaltenen aktiven Sauerstoffes wurde durch Zusatz von Kaliumjodid und Titrieren des abgeschiedenen Jods bestimmt. Zur Messung des elektrischen Stromes diente eine Tangentenboussole, auch wurden die Dimensionen des positiven und negativen Leitungsdrahtes bestimmt. Aus diesen Daten berechnete man dann die Intensität des Stromes. Die angewendeten Säuren besafsen ein spezifisches Gewicht von 1,025—1,70. Das meiste Ozon erhielt man mit Lösungen von 1,075—1,1 p. c.; in diesem Falle enthielt der elektrolytische Sauerstoff ungefähr 16—17 p. c. Ozon. Die gröfste Menge aktiver Sauerstoff in der oben erwähnten oxydierenden Substanz wurde mit Schwefelsäure von 1,2—1,25 spez. Gewicht erhalten, und zwar 16—17 Atome auf 100 Atome Wasserstoff.

Die Löslichkeit des Ozons in Wasser wurde bestimmt und gröfser gefunden, als die des Sauerstoffes.

Durch Einwirkung von Sauerstoff auf Salzsäure im Lichte werden beträchtliche Mengen Chlor abgeschieden. (Chem. N. **53.** 306—7. 25. [17.] Juni. London, Chem. Soc.)

Miss K. J. Williams und **W. Ramsay,** *Über die Existenz einer allotropischen Modifikation des Stickstoffes.* Die Vff. haben die Methode von STILLINGFLEET JOHNSON (**81.** 177. 292. 519) der synthetischen Darstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff durch Leiten über erhitzten Platinschwamm geprüft, indes mit negativem Erfolge. (Chem. N. **54.** 9—10.)

Theodor Salzer, *Über Unterphosphorsäure.* (S. SÄNGER S. 356.) (LIEB. Ann. **232.** 271 bis 272.)

Alfred Popper, *Zur Atomgewichtsfrage des Antimons.* (LIEB. Ann. **233.** 153 bis 160. Mai.)

G. Hensgen, *Antimon- und Wismutsulfat und die Einwirkung von Wasser auf diese Salze.* Die Untersuchungen sind eine Fortsetzung der Arbeiten des Vf's. über die Ein-

wirkung gasförmiger Salzsäure auf die Sulfate (83. 677). Das *Antimonsulfat*, $Sb_2O_3(SO_3)_3$, erhält man, sobald fein gepulvertes schwarzes Antimonsulfid in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure eingetragen wird; man agitiert die Mischung so lange, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr sichtbar sind. Das neutrale Salz ist sehr hygroskopisch, die Krystalle, welche an der Luft schnell ihren Glanz verlieren, sind zerfliefslich; nach einiger Zeit setzen sich aus der beim Zerfliefsen restierenden Flüssigkeit Krystalle ab. Wasser wirkt auf das neutrale Salz unter starker Wärmeentwicklung ein. In der Wärme bildet sich Antimonoxyd unter Freiwerden von Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur (12—17°) wurde das Salz $5Sb_2O_3.2SO_3.7H_2O$ erhalten. Das neutrale Antimonsulfat erhitzt sich langsam beim Zusammenkommen mit trocknem Salzsäuregas, wobei letzteres wahrscheinlich unter Bildung eines Chlorosulfates absorbiert wird. Beim Erwärmen der Masse, welche aus Antimonsulfat und Salzsäuregas sich bildet, sublimiert Antimontrichlorid.

Das neutrale *Wismutsulfat* erhält man in derselben Weise, wie das neutrale Antimonsulfat. Es hat die Zusammensetzung $Bi_2O_3(SO_3)_3$, bildet feine glänzende Nadeln und ist sehr hygroskopisch. Schon beim gelinden Erhitzen verliert das Salz etwas Schwefelsäure. Beim Erhitzen desselben mit Wasser von 100° erhält man das Salz $Bi_2O_3(SO_3)_3.3H_2O$; dasselbe verliert über Schwefelsäure kein Wasser. Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewinnt man die Verbindung $2(Bi_2O_3.(SO_3)_3).7H_2O$, welche ein halbes Molekül Wasser mehr als die vorhergehende Verbindung enthält. Endlich kann man auch durch die Einwirkung von Wasser bei 15—20° oder durch kochendes Wasser die Verbindung $Bi_2O_3(SO_3)H_2O$ darstellen.

Neutrales Wismutsulfat absorbiert trocknes Salzsäuregas unter Wärmeentwicklung; die Masse wird feucht und zu einem Konglomerat, welches die weitere Einwirkung des Gases zu hemmen scheint. Auf 1 Mol. des Sulfates wurden 3,44 Mol. Salzsäuregas absorbiert. Wahrscheinlich hat man es auch hier mit dem Chlorosulfat zu thun, welches eine Zersetzung in Schwefelsäure und Chlorid nicht erleidet. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas. **4**. 399—413.)

A. V. E. Young, *Eine thermochemische Analyse der Reaktion zwischen Alaun und Kaliumhydroxyd.* Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Alaun wird im wesentlichen basisches Aluminiumsulfat gefällt. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist abhängig von der Beschaffenheit der Lösung, aus welcher er herausfällt. Die Reaktion eignet sich nicht zur genauen Bestimmung der Bildungswärme des schwefelsauren Aluminiums, wenn auch der dabei gemachte Fehler nicht sehr grofs ist. (Amer. Chem. Journ. **8**. 23—46. Chem. Laborat. d. Havard College.)

C. W. Blomstrand, *Zur Frage über die Hainstädter Thone.* (Gegen Strohecker S. 359.) (Journ. prakt. Chem. **33**. 483—88.)

J. R. Strohecker, *Cer in den Hainstädter Thonen.* Erwiderung gegen Blomstrand. (Chem. N. **54**. 7. 2. Juli.)

J. R. Strohecker, *Gegenerklärung und Mitteilung weiterer Erfahrungen über die Hainstädter Ceritthone.* Vf. erklärt auf die Beurteilung seiner im Journ. f. prakt. Chem. [2.] **33**. 132 angezeigten Analysen durch Blomstrand in Lund (Zur Frage der Hainstädter Thone, Journ. f. prakt. Chem. Nr. 9 1886) und A. Schertel (Referat der Ber. Chem. Ges. Nr. 9 1368. 1886), dafs den Kritikern aus der grofsen Zahl verschiedener Thone zu Hainstädt Ceritthone nicht zugekommen sein können. Derselbe wendet sich zur Kritik des bisherigen Standpunktes in der Chemie der Ceritmetalle, teilt neue Erfahrungen, namentlich über die Trennung von Ce_2O_3 (Atomgewicht 92,1) und Fe_2O_3 mit und hebt hervor, dafs das Element, welches der durch Schmelzen des NH_3-Niederschlages aus den Hainstädter Thonen Nr. I. und Nr. II. a mit Ätzkali gewonnenen blauen Verbindung zu grunde liegt, unbestimmt, und die Unterscheidung des Cers in zwei Metalle möglich sei. (Techn. Mitteil. für Malerei von A. Keim, München, Nr. 22 und 23.)

A. E. Jordan und **Thomas Turner,** *Über den Zustand des Siliciums im Gufseisen.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 215—22; C.-Bl. 1886. 296.)

L. Pebal, *Über den Krystallwassergehalt des Ferrocyannatriums.* Dieses Salz hat die Zusammensetzung $Na_4(CN)_6Fe + 10H_2O$, enthält also nicht, wie man bisher angenommen, 12, sondern nur 10 Mol. Krystallwasser. (Lieb. Ann. **233**. 164—66.)

L. Pebal, *Über Kohlenstoffnickel.* Das Nickel hat in seinem Verhalten zu Kohlenstoff grofse Ähnlichkeit mit dem des Eisens. Nach dem Erkalten des reduzierten Metalles bleibt bei raschem Erstarren mehr Kohlenstoff chemisch gebunden und wird weniger Graphit ausgeschieden, als bei langsamem Erkalten. Aber die Fähigkeit desselben, Kohlenstoff aufzunehmen, ist weit geringer, als die des Eisens. Ungefähr 1,4 p. c. Kohlenstoff scheint das Maximum desjenigen zu sein, was gelöst werden kann. (Lieb. Ann. **233**. 160—64. Mai.)

Georg Alibegoff, *Über Uranverbindungen.* Uransubbromür (Urantribromid) UBr_3 (oder U_2Br_6); Urantetroxyd, $UO_4 + 2H_2O$; Uransesquisulfid, U_2S_3; Uranmonosulfid, US. Der Vf. schliefst aus seinen Untersuchungen, dafs UX_2 die niedrigste und UX_8 die höchste Verbindungsform des Urans ist, dafs dieses Element nicht weniger als zweiwertig und nicht mehr als achtwertig auftreten kann. Repräsentanten dieser Grenzformen sind: das Uranmonosulfid und das Urantetroxyd, aufserdem kennt man Verbindungen, in denen sich das Uran vier-, fünf- und sechswertig verhält; Siebenwertigkeit ist nicht bekannt; als dreiwertig kann man dieses Element nur annehmen, wenn dem Urantrichlorid von Péligot und dem obengenannten Urantribromid die Formel UCl_3, resp. UBr_3 und nicht U_2Cl_6, resp. U_2Br_6 zukommt. (Lieb. Ann. **233**. 117—43. Mai. München.)

Ehrenfried Corleis, *Über die Schwefelverbindungen des Wolframs. Oxysulfowolframate:* Kaliummonosulfowolframat, $WO_3SK_2.H_2O$; Ammoniumdisulfowolframat, $WO_2S_2(NH_4)_2$; Kaliumtrisulfowolframat, $WOS_3K_2.H_2O$. *Sulfowolframate:* Normales Ammoniumsulfowolframat, $WS_4(NH_4)_2$; normales Kaliumsulfowolframat, WS_4K_2; normales Natriumsulfowolframat, WS_4Na_2. (Lieb. Ann. **232**. 244—70.)

A. Ditte, *Einwirkung der Hydrosäuren auf Vanadinsäure.* Mit Jodwasserstoffsäure erhielt der Vf. die krystallinische Verbindung $2VO_3J.3HJ.20HO$, welche an der Luft und im trocknen Vakuum Jodwasserstoffsäure verliert und zu $VO_3J.HJ.8HO$ wird. Mit Bromwasserstoff entsteht $VO_3Br.HBr.7HO$, und mit Chlorwasserstoff ein Oxychlorid, $VO_3Cl.4HO$. (C. r. **102**. 1310—12. [7.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

Adolf Römer, *Über den Einflufs der Masse auf die Chlorierung brennbarer Gase.* Die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit stellt der Vf. folgendermafsen zusammen:

1. Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n-2}, sowie Wasserstoff und Kohlenoxyd verbinden sich mit Chlor nur, wenn sie mit demselben gemischt dem Lichte ausgesetzt werden, die Verbindung von Chlor mit Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} geht aber ganz ohne Mitwirkung des Lichtes vor sich. — 2. Das Benzol verhält sich gegen Chlor analog den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} und nicht analog denen der Reihe C_nH_{2n}. — 3. Das Guldberg-Waage'sche Gesetz in der für nicht umkehrbare Reaktionen gültigen Form ist auf Reaktionen, welche bei der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase vor sich gehen, direkt jedenfalls nicht anwendbar. (Inaug.-Dissert. Tübingen; Lieb. Ann. **233**. 172—215.)

W. Ramsay und **Sydney Young**, *Abdampfung und Dissociation.* 4. Tl. *Untersuchung über die thermischen Eigenschaften der Essigsäure.* (Chem. N. **54**. 10. 2. Juli. [17. Juni.] London, Chem. Soc.)

W. H. Perkin, *Über die Konstitution der Undecylensäure, nach ihrer magnetischen Rotation.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 205—15; C.-Bl. 1886. 270.)

Emil Fischer und **H. Koch**, *Über einige Derivate des Trimethylen- und Äthylendiamins.* Trimethylencarbamid, $C_4H_8N_2O$; Trimethylenurethan, $C_3H_6(NH.CO.OC_2H_5)_2$; Trimethylendicarbamid, $C_3H_6(NH.CO.NH_2)_2$; Äthylencarbamid, $C_2H_4<^{NH}_{NH}>CO$; Äthylendiurethan, $C_2H_4(NH.CO.OC_2H_5)_2$. (Lieb. Ann. **232**. 222—28.)

R. W. Bauer, *Über die Arabonsäure und die aus Lichenin entstehende Zuckerart.* Die Säure aus Arabinose (**85**. 225), Arabonsäure, hat die Formel $C_6H_{10}O_6$. Bei der Polarisation wurde $[\alpha]_D = -67,37^0$ gefunden; Schmelzp. 89°. Das Kalksalz ist $(C_6H_9O_6)_2Ca + 6aq$.

Ein Licheninpräparat, welches aus käuflichem isländischen Moos mittels durch eingeleiteten Dampf siedend erhaltenem Wasser extrahiert worden und durch Extraktion mit Alkohol und darauf mit Äther von in diesen Lösungsmitteln löslichen, etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit worden war, wurde einer fraktionierten Verzuckerung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Der gebildete Zucker dreht nach rechts $[\alpha]_D = +46,85^0$. Hierdurch ist die Zugehörigkeit des Lichenin genannten gallertbildenden Kohlehydrates zu der Dextrose liefernden Gruppe nachgewiesen. Der Vf. wird diese Untersuchungen auch auf andere gallertbildende Substanzen: Quittenschleim, Birnenpectin, Äpfelpectin, Pflaumenpectin, Pflaumengummi, Pfirsichgummi, Flohsamen- und Leinsamenschleim ausdehnen. (Journ. prakt. Chem. **34**. 46—50.)

A. Emmerling, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnstoff. Harn-*

säure und Ammoniumsulfat. Diese Versuche sind aus der Frage hervorgegangen, ob sich die salpetrige Säure auch für die Harnanalyse verwenden läfst, und bilden eine Vorstufe zur Beantwortung derselben. (Landw. Vers.-Stat. **32.** 440—50.)

A. Pfungst, *Über die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine (Dichlorhydrin, α-Monochlorhydrin und Äthylenchlorhydrin.* 1. α-Dichlorhydrin, CH_2Cl—$CH(OH)$—CH_2Cl, vom Siedep. 174°, wurde mit 2 Mol. Nitromethan im geschlossenen Rohre 20 Stunden auf 220° erhitzt. Hierbei wurde Chlorammonium abgeschieden, und beim Öffnen der Röhre entweicht Kohlensäure. Aus dem flüssigen Röhreninhalte isolierte man ein bei 152° übergehendes Öl von der empirischen Formel C_2H_3OCl, welche man indessen, da das Dichlorhydrin bereits drei Atome Kohlenstoff enthält, verdoppeln mufs, $C_4H_6Cl_2O_2$. Wie die Versuche ergaben, ist dieser Körper als der Ameisenäther des Dichlorhydrins, CH_2Cl—$CH(O.CHO)$—CH_2Cl, *Formyldichlorhydrin*, zu betrachten. Eine weitere Substitution der beiden Chloratome durch je ein Formyl gelang weder durch Kochen des Formyldichlorhydrins mit ameisensaurem Natrium, noch durch Erhitzen mit ameisensaurem Blei auf 180—200°.

Ebensowenig konnte eine Substitution erreicht werden durch Erhitzen des Äthers mit essigsaurem Silber, wobei nur das Formyl durch Acetyl ersetzt wurde unter Bildung von Acetodichlorhydrin, CH_2Cl—$CH(O.CH_3CO)$—CH_2Cl, welche Verbindung bereits von Henry aus α-Dichlorhydrin und Acetylchlorid dargestellt worden ist, und weiter vom Vf. durch Erhitzen von α-Dichlorhydrin mit 2 Mol. Nitroäthan auf 160—170° erhalten wurde.

Das durch Nitromethan in das Dichlorhydrin eingeführte Formyl kann auch durch andere Säureradikale ersetzt werden, wobei man nicht allein auf die Einwirkung der Silbersalze angewiesen ist. Der Vf. erhielt durch Erhitzen des Formyldichlorhydrins mit Benzoylchlorid das Benzoyldichlorhydrin:

$$CH_2Cl - CH(O.C_6H_5CO) - CH_2Cl.$$

Wie erwähnt, bilden sich bei der Einwirkung von Nitromethan auf Dichlorhydrin noch Chlorammonium und Kohlensäure. Wie ein direkter Versuch ergab, entstehen aus Nitromethan, welches mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und in einer Röhre auf 130 bis 140° erhitzt wurde, Kohlensäure und Chlorammonium:

$$CH_3NO_2 + HCl = NH_3HCl + CO_2.$$

Die Einwirkung des Dichlorhydrins auf Nitromethan ist also ohne Zweifel nicht einfach, sondern geht wenigstens in zwei Phasen vor sich. Einem Teile des Dichlorhydrins wird Chlorwasserstoff entzogen, welcher mit dem Ammoniak aus dem Nitromethan Chlorammonium bildet. Man mufs annehmen, dafs das Dichlorhydrin hierbei vollständig zersetzt wird, weil nie Glycerinderivate dabei erhalten wurden, welche weniger als zwei Atome Chlor enthielten. Das Hydroxyl des Dichlorhydrins mufs ähnlich wie das Wasser bei Anwendung wässeriger Salzsäure wirken, weil sonst kein Formyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffes des Dichlorhydrins eintreten könnte, welches zu seiner Bildung Wasser braucht, wie aus V. Meyer's Versuchen zu erkennen ist. Der ganze Prozefs der Ersetzung des Hydroxylwasserstoffes durch Formyl mittels Nitromethans, durch Acetyl mittels Nitroäthans etc. erscheint nach allem diesem daher vorerst noch zu kompliziert, als dafs man es wagen könnte, eine oder mehrere Gleichungen dafür aufzustellen. Wie oben mitgeteilt, ist es nicht möglich, das Glycerindiformin aus dem Formyldichlorhydrin zu erhalten. Deshalb wurde zur Gewinnung dieser Verbindung ein anderer Weg eingeschlagen.

Der Vf. liefs nämlich Nitromethan auf α-Monochlorhydrin, CH_2Cl—$CHOH$—CH_2OH, einwirken und erhielt das erwähnte *Glycerinmonochlordiformin:*

$$CH_2Cl—CH(O.CHO)—CH_2(O.CHO).$$

Um auch die Einwirkung des Nitromethans auf Chlorhydrine zweiwertiger Alkohole zu erforschen, wurde das Äthylenchlorhydrin gewählt. Man erhitzte dasselbe mit 2 bis 3 Mol. zehn Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 200°. Auch hierbei waren Chlorammonium und Kohlensäure gebildet worden. Aus dem flüssigen Röhreninhalte erhielt man durch Rektifikation ein Öl, welches bei 220° siedet und bei der Analyse die empirische Formel $C_5H_9O_3Cl$ ergab. Es enthielt, wie eine qualitative Prüfung ergab, Formyl und Chlor, konnte also nicht das erwartete CH_2Cl—$CH_2(O.CHO)$ sein, und liegt höchst wahrscheinlich eine Polyäthylenverbindung, und zwar ein Derivat CH_2OH—CH_2—O—CH_2—CH_2OH vor, in welchem ein Hydroxyl durch Chlor und das Wasserstoffatom des zweiten durch Formyl ersetzt ist:

$$CH_2Cl—CH_2—O—CH_2—CH_2(OCHO).$$

Faſst man die Resultate zusammen, so erkennt man, daſs die Hydroxylwasserstoffatome der Chlorhydrine zwei- und dreiwertiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitroverbindungen durch das Radikal derjenigen fetten Säuren ersetzt werden, welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässeriger Mineralsäuren hervorgehen. Es empfiehlt sich vielleicht stets, die Formyläther mit Hilfe von Nitromethan darzustellen; namentlich deshalb, weil das Nitromethan bequemer und billiger zu beschaffen ist, als die höheren Homologen, und weil die Ester, die direkt aus Nitroverbindungen mit höherem Molekulargewichte dargestellt werden, schwieriger rein zu erhalten sind, als die Substitutionsprodukte der Formylderivate. Ferner aber auch, weil man, von den Ameisensäureäthern ausgehend, zu den Äthern beliebiger anderer Säuren gelangt, indem man die Silbersalze (wie z. B. Silberacetat), oder die Chloride derselben (wie z. B. Benzoylchlorid) auf die betreffenden Formyläther einwirken läſst. Diese Reaktionen werden nur durch die spezifischen Eigenschaften des Formyls ermöglicht, einerseits durch die Silbersalze eliminiert, und andererseits von den Säurechloriden unter Bildung von Kohlenoxyd zerlegt zu werden. (Journ. prakt. Chem. **34**. 27—41.)

Karl Voigt, *Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoin.* I. *Einwirkung von Anilin auf Benzoin (Anilbenzoin).* Verhalten des Anilbenzoins: a. gegen salpetrige Säure (Nitrosoanilbenzoin), b. gegen Essigsäureanhydrid (Acetylanilbenzoin), c. gegen Brom (Monobromderivat), d. gegen Reduktionsmittel.

II. *Einwirkung von p-Toluidin auf Benzoin (p-Tolilbenzoin);* Verhalten von p-Tolilbenzoin: a. gegen Salpetersäure (Mono- und Dinitroparatolilbenzoin), b. gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung.

III. *Einwirkung von β-Naphtylamin auf Benzoin (β-Naphtylnaphtilbenzoin).*

IV. *Einwirkung von Anilin auf Benzil (Anilbenzil).*

Aus den Resultaten dieser Untersuchungen ergiebt sich, daſs den durch Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Benzoin gebildeten Körpern eine bedeutend einfachere Konstitutionsformel zukommt, als den durch Ammoniak aus demselben erzeugten, bei welchen letzteren die Funktionen der darin verbundenen Elemente trotz mannigfacher Untersuchungen noch nicht genau bekannt sind. Wie weiter ersichtlich, ist in den betreffenden Verbindungen das Stickstoffatom mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebunden, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird, welche die Entstehungsweise des einfachsten dieser Benzoinderivate, des Anilbenzoins, veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + H_2O.$$

Auf Grund dieser doppelten Bindung sind dieselben befähigt, bei der Reduktion mit geeigneten Mitteln noch zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen, wie es nachstehende, die Reduktion des Anilbenzoins zu Hydrobenzoinanilid veranschaulichende Gleichung zeigt:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5CH.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}.$$

Die so entstehenden Körper unterscheiden sich sowohl äuſserlich, wie in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von den ursprünglichen Verbindungen. Während letztere eine ihnen eigentümliche, mehr oder minder gelbe Farbe besitzen und mit starken Mineralsäuren sehr leicht die betreffende Base abspalten, wenn auch nur teilweise, sind erstere farblos und werden durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht unter Abspaltung von basischen Körpern zersetzt. Beide bilden mit den genannten Säuren auch Salze, von denen die der Reduktionsprodukte durchweg die beständigeren zu sein scheinen, da sie, wie beim Hydrobenzoinanilid genauer beobachtet wurde, erst durch stärkeres Erwärmen, resp. Kochen mit Wasser die ursprüngliche Verbindung regenerieren, was beim Anilbenzoinsulfat, resp. -chlorhydrat und den analogen Verbindungen schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur, teils schnell, teils allmählich, geschieht.

Was weitere spezifische Eigenschaften der mit den Namen Anil-, p-Tolil- und β-Naphtilbenzoin belegten, oben beschriebenen Verbindungen anlangt, so mag hier noch erwähnt werden, daſs dieselben mit groſser Leichtigkeit durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoderivate übergehen, die allem Anscheine nach das Nitrosyl (NO) in dem direkt an dem Stickstoffe gebundenen Benzolkerne enthalten.

Dieselbe Stelle nimmt wahrscheinlich auch das Bromatom des Monobromanilbenzoins, sowie das Nitryl, resp. die beiden Nitryle der sogleich noch zu erwähnenden Nitroderivate des p-Tolilbenzoins ein.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Anilbenzoin, indem es, gemäfs der Konstitution desselben, wonach es auch als Alkohol aufzufassen ist, eine Acetylverbindung erzeugt. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte weder auf Anil-, noch auf das p-Tolil-, oder das β-Naphtilbenzoin ein, während aus den Reduktionsprodukten gelbe, jedoch ziemlich unbeständige Körper, welche anscheinend Nitroderivate darstellen, erzeugt werden. Beim Erwärmen damit werden die erste und die letzte der oben genannten Verbindungen sehr schnell zersetzt, während das p-Tolilbenzoin, in scheinbarem Gegensatze dazu, beständige Nitroverbindungen liefert. Von diesen wurden zwei, von denen die erste eine, die andere zwei Nitrogruppen enthält, isoliert und näher untersucht.

Von besonderer Wichtigkeit ist noch der Umstand, dafs es gelang, das durch Behandeln von Anilbenzol mit Salpetersäure nicht zu gewinnende wasserstoffärmere Benzilderivat auf direktem Wege durch Erhitzen von Benzil mit Anilin im geschlossenen Rohre zu erhalten, wodurch die in der oben angegebenen Konstitutionsformel ausgesprochene Ansicht über die rationelle Zusammensetzung des Anilbenzoins eine weitere Stütze erhielt.

Alle in dieser Abhandlung besprochenen Reaktionen sind bisher nur bei einigen wenigen der betreffenden Verbindungen durchgeführt worden, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dafs die gefundenen charakteristischen Eigenschaften auch bei allen analog zusammengesetzten Körpern zu finden sind.

Ebenso dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dafs die Kondensation des Benzoins, wie auch des Benzils, mit Ammoniakabkömmlingen der aromatischen Reihe sich durch die ganze Zahl der primären Amine hindurch verfolgen lassen wird, während eine Einwirkung der sekundären, durch die Konstitution der hier behandelten Verbindungen ausgeschlossen erscheint. (Journ. prakt. Chem. **34**. 1—27. Ende Juni. [Febr.] Leipzig.)

Fr. Iwig und **O. Hecht**, *Über die Calciumsalze der Äpfelsäure.* Saures äpfelsaures Calcium, $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$; neutrales äpfelsaures Calcium, $CaC_4H_4O_5 + 3H_2O$; basisch äpfelsaures Calcium, $Ca_2(OH)_2C_4H_4O_5 + 9H_2O$ (?). (Lieb. Ann. **233**. 166—72. Mai Würzburg.)

Emil Fischer, *Über Naphtylhydrazine.* α-Naphtylhydrazin; α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure, $C_{10}H_7.N_2H:C<{}^{CH_3}_{CO_2.H}$; Aceton-α-Naphtylhydrazin, $C_{10}H_7.N_2H.C(CH_3)_2$; β-Naphtylhydrazin. (Lieb. Ann. **232**. 236—43. Würzburg.)

Max Pickel, *Über einige Verbindungen des Phenylhydrazins.*

Benzophenonphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2C.N_2H.C_6H_5$;

Benzoinphenylhydrazin, $\begin{array}{l} C_6H_5-C.N_2H.C_6H_5 \\ \quad\quad\;| \\ C_6H_5-C.H.OH \end{array}$;

Benzilphenylhydrazin, $\begin{array}{l} C_6H_5-C.N_2H.C_6H_5 \\ \quad\quad\;| \\ C_6H_5-C.N_2H.C_6H_5 \end{array}$;

Glyoxaldiphenylhydrazin, $\begin{array}{l} HC-N_2H.C_6H_5 \\ | \\ HC.N_2H.C_6H_5 \end{array}$;

Nitrobenzylidenphenylhydrazin, $NO_2.C_6H_4.CH.N_2H.C_6H_5$;

Phtalylphenylhydrazin, $C_6H_4.C_2O_2.N_2H.C_6H_5$.

(Lieb. Ann. **232**. 228—32.)

H. Lloyd Snape, *Über gewisse aromatische Cyanate und Carbamate.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 254—59; C.-Bl. 1886. 312.)

Jul. Donath, *Zur Kenntnis des Dehydromorphins (Oxydimorphin).* Das Dehydromorphin wurde im Jahre 1832 von Pelletier aus levantischem Opium abgeschieden und Oxymorphin genannt. Später erhielt es von Hesse den Namen Pseudomorphin. Danach gaben ihm Polstorff und Broockmann den Namen Oxydimorphin, und endlich zeigte Hesse durch seine neuesten Untersuchungen, dafs ihm die Formel $C_{17}H_{17}NO_3 + 1^1/_2 H_2O$ zukommt; demnach würde es aus dem Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ durch Abspaltung von 2 At. Wasserstoff entstehen. Der Vf. schlägt deshalb vor, die Namen Oxymorphin als auch Pseudomorphin und Oxydimorphin aufzugeben und dafür den Namen Dehydromorphin einzuführen. Er giebt die Reaktionen des Alkaloïds an und vergleicht dieselben mit denen des Morphins. Das Dehydromorphin konnte in Mengen von 0,5—1,5 g weder durch Natriumamalgam in alkalischer, noch durch Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung zu Morphin reduziert werden.

Es scheint jedoch dabei eine Veränderung zu erleiden. (Journ. prakt. Chem. **33.** 559—62. Budapest.)

C. Gram, *Beiträge zur Erklärung der Entstehung der Ptomaine.* Daſs ein Teil der in faulenden Substanzen enthaltenen, als Ptomaine (bei jeder Fäulnis auftretenden giftigen Alkaloide, im Leichengift, Wurstgift, Fischgift etc. enthalten) oder Ptomatine bezeichneten basischen Produkte durch den Fäulnisprozeſs selbst gebildet wird, steht unzweifelhaft fest. Dahin gehört das sehr giftige, aber äuſserst leicht zersetzliche Sepsin, das in faulender Hefe sich besonders reichlich bildet. Andererseits ist es von vornherein nicht unwahrscheinlich, daſs auch durch bei der Gewinnung solcher Produkte angewandte chemische Operationen, namentlich durch einfaches Erhitzen organischer Substanzen mit Ammoniaksalzen, Basen entstehen können. So bildet sich z. B. durch Erhitzen von Glycerin und Salmiak das Glycolin. Vf. hatte sich längere Zeit vergeblich bemüht, aus faulem Fleisch nach dem Vorgange von Maass giftige Basen zu erhalten. Er bekam zwar aus Fleisch, das 12—48 Stunden bei 20—30° gestanden hatte, durch Ausschütteln mit Amylalkohol, der durch Destillation mit Weinsäure sorgfältig gereinigt worden war, recht bedeutende Mengen basischer Substanzen, diese waren aber ganz ungiftig und gaben die Kreatininreaktion. Durch Erhitzen der salzsauren Verbindung blieb dieses Basengemenge ungiftig, wurde es aber in die Milchsäureverbindung übergeführt und diese erhitzt, so traten nach der Subcutanapplikation bei Fröschen Lähmungserscheinungen auf. Ähnliche Beobachtungen machte Vf. an Basen, die er aus fauler, aber nicht sepsinhaltiger Hefe dargestellt hatte. Auch hier lieſsen schon relativ geringere Eingriffe ungiftige Körper in giftige übergehen. Diese Resultate führten Vf. zur Untersuchung der Umwandlung des Cholins ($C_5H_{14}NO.OH$) in die Trimethylvinylammoniumbase. Letztere findet sich nämlich nach Brieger in verschiedenen faulenden Substanzen, ist giftig und entsteht nach der Angabe dieses Autors unter dem Einfluſs der niederen Organismen bei der Fäulnis aus dem Cholin. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daſs die Entstehung der Trimethylvinylbase zum Teil wenigstens auch auf einer einfachen chemischen Einwirkung beruht, indem das Cholin durch Verlust von 1 H_2O in die giftige Base übergehen kann. Vf. stellte sich nun auf verschiedene Weise Cholin dar, das als ein fast ganz ungiftiger Körper zu betrachten ist. Erhitzt man milchsaures Cholin 24 Stunden auf dem Wasserbade, so erfolgt eine starke Umwandlung der Base. Jetzt erzeugen schon 0,015 g subcutan bei Fröschen starke Herzwirkung, und auch die Lähmung ist deutlich ausgesprochen. Das Herz steht schlieſslich in Diastole still, schlägt aber sofort normal nach Atropin (Muscarinwirkung). Am leichtesten gelingt es, die Platinverbindung des Cholins direkt, und zwar vollständig überzuführen durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der salzsäurehaltigen wässerigen Lösung der Platinverbindung auf dem Wasserbade. Daſs das Cholin eine sehr labile Substanz ist, ist schon oft beobachtet, und Baeyer hat gezeigt, daſs man dasselbe durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenem Rohre in die Vinylbase überführen kann. Da es nach Untersuchungen von verschiedenen Forschern feststeht, daſs das Cholin fast überall, in tierischen und pflanzlichen Organismen, verbreitet ist, und da es sich jetzt gezeigt hat, daſs das Cholin, das fast ungiftig ist, sehr leicht in die sehr giftige Vinylbase schon bei geringen chemischen Eingriffen übergeht, so wird es geboten sein, die Untersuchung auf Ptomaine mit groſser Vorsicht zu führen, ja wahrscheinlich muſs man alle Ptomaine mit muscarinähnlichen Wirkungen mit Miſstrauen betrachten. (Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm., Ind.-Bl. **23.** 147.)

7. Analytische Chemie.

J. H. Gladstone, *Über ätherische Öle, deren spezifisches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen.* (Chem. N. **53.** 307. 25. [17.*] Juni. London Chem. Soc.)

Th. Moore, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Eisen.* Die deutlich saure Lösung von Ferrisulfat oder -chlorid wird mit einer Lösung von glasiger Phosphorsäure (15 p. c.) versetzt, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden ist. Sind nur sehr geringe Mengen freier Säure vorhanden, so entsteht ein gallertartiger weiſser Niederschlag (welcher sich im Verlaufe des Prozesses wieder löst), dann setzt man einen groſsen Überschuſs von Ammoniumcarbonat zu und erwärmt. Zur Elektrolyse wird die Lösung auf 70° erwärmt und ein Strom von etwa 2 Ampère benutzt. Das Eisen fällt rasch und vollständig, etwa 0,75 g in der Stunde. Das Ende der Zersetzung wird durch Prüfung einer Probe der Lösung mit Schwefelammonium erkannt; Rhodankalium giebt bei Gegenwart von Phosphorsäure keine Fällung. Aluminium, Chrom und Mangan geben ebenfalls eine klare Lösung nach der obigen Behandlung, aber keine Abscheidung; die letzteren beiden können

aus der zurückbleibenden Lösung durch Schwefelnatrium gefällt werden, nachdem zuvor das Chrom, welches durch den elektrischen Strom in Chromsäure umgewandelt worden ist, reduziert wurde.

Kobalt und Nickel, in der obigen Weise behandelt, geben Lösungen, welche sich sehr gut für die Elektrolyse in der Kälte und in der Wärme eignen. Bei Gegenwart von Chrom hat der Absatz ein sehr glänzendes Ansehen.

Zink, ebenso behandelt, giebt eine klare Lösung, aus welcher ein Strom von etwa $^1/_2$ Ampère, das Metall als glänzende, zusammenhängende Masse abscheidet, welche gut gewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich zu oxydieren.

Eisen, Kobalt, Nickel und Zink. Wenn eine Lösung dieser vier Metalle mit Phosphorsäure und Ammoniumcarbonat behandelt und dann elektrolysiert wird, so werden alle Metalle vollständig abgeschieden. Ist Chrom zugegen, so bildet dies ein lösliches Chromat. Mangan wird teilweise als Oxyd an der positiven Elektrode abgeschieden. Aluminium bleibt unverändert.

Mangan. Es ist besser, dieses Metall als Oxyd durch Ablagerung auf der positiven Elektrode zu bestimmen, wozu man eine schwachsaure Lösung des Sulfates oder Nitrats benutzt. Es ist übrigens interessant, daſs dieses Metall in groſsen Mengen als solches abgeschieden wird, wenn man eine neutrale Lösung verwendet, die mit einem groſsen Überschuſs von Sulfocyanammonium versetzt worden ist. Hierzu ist ein kräftiger Strom nötig.

Kupfer. Das im Laufe der Analyse als Sulfid gefällte Metall wird in Cyankalium gelöst, auf 70° erwärmt, mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Die Abscheidung ist rasch und vollständig.

Kadmium. Die elektrolytische Bestimmung dieses Metalls ist der des Zinks durchaus ähnlich und wird in derselben Weise ausgeführt.

Wismut. Die Schwierigkeit, einen guten Wismutniederschlag auf elektrolytischem Wege zu erhalten, ist bekannt, doch läſst sich dieselbe in der folgenden Weise überwinden. Man setzt zu der Wismutlösung eine hinreichende Menge Weinsäure, um die Fällung eines basischen Salzes zu verhüten, dann macht man die Lösung durch Ammoniak schwach alkalisch und setzt einen beträchtlichen Überschuſs glasiger Phosphorsäure zu, so daſs die Lösung streng sauer wird. Man wendet nun zuerst einen schwachen Strom $^1/_{80}$—$^1/_{20}$ Ampère) an, verstärkt denselben aber im Laufe der Elektrolyse bis $^3/_4$ Ampère. Der Niederschlag, welcher zuerst als ein pulverförmiger Überzug erscheint, gewinnt allmählich ein metallisches Aussehen und wird zuletzt hart und kompakt.

Zinn wird leicht abgeschieden, sowohl aus sauren, als aus alkalischen phosphorhaltigen Lösungen. (Chem. N. **53**. 209—10. 30. April.)

E. H. Keiser, *Ein neuer Apparat zur Messung der Gase und für die Gasanalyse.* Der Apparat, welcher zur Gasanalyse für industrielle und technische Zwecke bestimmt ist, beruht auf dem Prinzip, daſs das vom Gase verdrängte Quecksilberquantum gewogen wird. Er besteht aus einem Meſsapparat und einer der Hempel'schen ähnlichen Absorptionspipette, welche beide Teile durch ein Rohr mit einem Dreiweghahn mit einander verbunden sind. (Am. Chem. Journ. **8**. 9—16.)

Miss K. J. Williams und **W. Ramsay,** *Bestimmung von freiem Sauerstoff in Wasser.* Die Vff. haben Schützenberger's Methode mit anderen, zu gleichem Zwecke dienenden verglichen und gute Resulte erhalten. (Chem. N. **59**. 9. 2. Juli. [17. Juni.] London Chem. Soc.)

H. J. H. Fenton, *Neue Methode zum Nachweis von Bromiden.* Wie der Vf. früher gezeigt hat, wird Natriumcarbamat durch Natriumhypochlorit bei Gegenwart von Natriumhydroxyd nicht angegriffen, während Natriumhypobromit unter Entwicklung von Stickstoff folgende Zersetzung bewirkt:

$$2CO.NH_2.ONa + 3NaBrO + 2NaOH = 2CO(ONa)_2 + 3NaBr + 3OH_2 + N_2.$$

Die Carbamate unterscheiden sich in dieser Hinsicht von allen anderen untersuchten Substanzen, und die Reaktion kann dazu dienen, sie bei Gegenwart von Harnstoff, Ammoniak etc. nachzuweisen und zu bestimmen.

Setzt man ein lösliches Bromid zu einer gemischten Lösung von Natriumcarbonat, Natriumhypochlorit und Natriumhydroxyd, so wird Stickstoff entwickelt. Wenn diese Zersetzung durch die intermediäre Bildung eines Hypobromits veranlaſst wird, so war zu erwarten, daſs die zersetzte Menge von der Masse des Bromides innerhalb weiter Grenzen unabhängig sein würde, indem das Bromid bei der Reaktion wieder gebildet wird. Dies ist nun in der That der Fall: Durch 0,3854 g Kaliumbromid wurde leicht die Entwicklung von 340 ccm Stickstoff aus der obigen Mischung bewirkt, und der Rückstand der

Lösung erwies sich noch sehr aktiv, d. h. er veranlaſste eine neue Stickstoffentwicklung aus frisch zugesetzten Mengen der Mischung. Die obige Menge Bromid in Form von Hypobromit hätte nur 24 ccm Stickstoff entwickeln können. Die Reaktion gehört also zu den sogenannten katalytischen. Sie kann dazu dienen, kleine Mengen Bromide bei Gegenwart groſser Mengen Chloride, Hypochlorite etc. nachweisen. Eine Lösung von Natriumcarbamat wird mit überschüssigem Natriumhypochlorit und kaustischem Natron gemischt und geschüttelt, bis sich keine Stickstoffblasen (von Ammoniakspuren herrührend) mehr entwickeln. Auf Zusatz eines löslichen Bromids beginnt sofort eine reichliche Stickstoffentwicklung, wenn gröſsere Mengen Bromid vorhanden sind, eine geringere in verdünnten Lösungen. Sind nur Spuren Bromid zugegen, so ist es ratsam, eine Gegenprobe zu machen.

Gleiche Volume der obigen Mischung wurden in lange Röhren gegossen, in die eine die zu prüfende Flüssigkeit und in die andere ein gleiches Volum destilliertes Wasser dazu gegossen, dann wurden die Röhren geschüttelt und zehn Minuten bis eine Stunde bei seite gesetzt, je nach der Menge des Bromids. Bei wiederholtem Schütteln beobachtet man in der zweiten Röhre nur eine kaum wahrnehmbare Gasentwicklung, während in der ersten ein starkes Aufbrausen stattfindet. Auf diese Weise kann man leicht noch 1 Tl. Brom in 6000 Tln. Wasser nachweisen.

Jodide scheinen die Reaktion auch zu geben, aber so schwach, daſs es nicht unwahrscheinlich ist, auf diesem Wege Spuren von Brom darin nachzuweisen. Der Vf. hat bis jetzt noch keine Probe eines Jodids untersucht, welche die Reaktion gar nicht gezeigt hätte.

Eine Lösung von Natriumcarbamat läſst sich leicht durch Auflösen von Ammoniumcarbamat in konzentrierter Natronlauge und mehrtägiges Stehen der Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure darstellen:

$$CO.NH_2.ONH_4 + NaOH = CO.NH_2.ONa + H_2O + NH_3.$$

Ebenso durch Behandlung von Ammoniumcarbamat mit Natriumhypochlorit und Natron:

$$2CO.NH_2.ONH_4 + 3NaClO + 2NaOH = 2CO.NH_2.ONa + 3NaCl + 5HO_2 + N_2.$$

Endlich kann man auch nach DRECHSEL's Methode verfahren, indem man eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat zu einer Lösung von Ammoniumcarbamat in Ammoniakflüssigkeit setzt. (Chem. N. **53**. 193—94.)

Leroy W. Mac Cay, *Über die Bestimmung von Arsen.* Vf. hat die von HOLTHOF angegebene Methode (**84**. 729) der Arsenbestimmung in der Weise modifiziert, daſs man die Arsenlösung mit der schwefligen Säure behufs Reduktion unter Druck in einer mit gut schlieſsendem und festgebundenem Stopfen versehenen Glasflasche eine Stunde lang in einem flottkochenden Wasserbade erhitzt, wobei die Reduktion ohne Verluste vor sich geht. Die Flüssigkeit (ca. 150 ccm) wird dann in einem Kochkolben mit einer Platinspirale fast bis zur Hälfte eingedampft und dann nach MOHR titriert. Die Gewichtsanalytische Methode, nach der man das Arsensulfid in Ammoniak löst, die Lösung eindampft und den Rückstand wägt, giebt keine brauchbaren Resultate.

Obiges Verfahren läſst sich vorteilhaft bei löslichen Arsenverbindungen, bei rotem und gelbem Arsenikglas und bei Mischungen von arseniger Säure und Arsensäure anwenden, für die Bestimmung von Arsen jedoch in Mineralien, Speiſsen und Schlacken ist die modifizierte REICH'sche Methode vorzuziehen. (Am. Chem. Journ. **7**. 373—92.)

Georg Alibegoff, *Trennung des Urans von den alkalischen Erden und Alkalien und Bestimmung desselben.* Der Vf. bestätigt zuerst die Angaben von FOULLON (Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt **33**. 23), daſs sich das Uran mittels Schwefelammoniums vom Calcium nicht trennen läſst; es bleibt dabei stets mit letzterem verunreinigt. Dagegen läſst es sich durch geschlemmtes Quecksilberoxyd in der Kälte teilweise, beim Aufkochen aber vollständig abscheiden, wenn es in der Lösung als Uranylchlorid vorhanden war, während die Uransalze der Sauerstoffsäuren entweder unvollkommen oder gar nicht zersetzt werden. Setzt man aber zu letzterem etwas Chlorammonium oder Chlornatriumlösung hinzu, so gelingt auch hier die Abscheidung. Auf dieses Verhalten gründet der Vf. eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Urans. (LIEB. Ann. **233**. 143—53. Mai. München.)

Hermann Schmidt, *Die Titration saurer Wolframate.* Vf. hat nach derselben Richtung gearbeitet, wie G. v. KNORRE (Ber. Chem. Ges. **18**. 2363). Wenn parawolframsaures Natron mit einer Lösung von Soda bekannten Salzgehaltes gekocht oder mehrere Tage lang stehen gelassen, und dann der Überschuſs von Soda mit Salzsäure zurücktitriert

wird, so kann man aus der gebrauchten Säuremenge berechnen, wieviel Natron zur Umwandlung des Salzes $12WO_3.5Na_2O$ in neutrales wolframsaures Natron notwendig war. Diesen Bestimmungen zufolge ist die eben angegebene Formel für das Natriumparawolframat die richtige, und nicht die Formel $7WO_3.3Na_2O$. Durch erneutes Kochen mit Natriumcarbonat werden immer gröfsere Mengen von Natron aufgenommen, so dafs gleichsam eine Übersättigung mit Alkali stattfindet, welche jedoch durch Phenolphtaleïn nicht angezeigt wird.

Beim Kochen des normalen Natriumwolframats, $Na_2WO_4 + 2aq$, mit einem Überschufs von gewöhnlicher Essigsäure und nachheriges Hinzufügen von Alkohol wird ein Öl erhalten, welches bald in eine krystallinische Masse übergeht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des letzteren wurde sie titriert, und dabei ergaben sich Zahlen, welche sowohl für die Formel $10WO_3.4Na_2O + 23Na_2O$, als auch für $22WO_3.9Na_2O + 51H_2O$ passen, jedoch scheint der Aufnahme an Natrium beim Kochen mit Natriumcarbonat zufolge die letztere Zusammensetzung die wahrscheinlichere zu sein. (Am. Chem. Journ. **8**. 16. 22.)

J. Donath, *Zwei Morphinreaktionen* Fein zerriebenes Morphin (etwa 1 g) wird im Porzellanschälchen mit acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure innig verrührt, ein kleines Körnchen Kaliumarseniat zugefügt und damit verrieben. Erhitzt man unter Umschwenken auf einem Flämmchen bis zum beginnenden Entweichen von Säuredämpfen, dann entsteht eine schöne blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkel braunrot wird. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser entsteht eine rötliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Giefst man diese Flüssigkeit in eine Eprouvette, fügt Chloroform hinzu und schüttelt, dann färbt sich letzteres prächtig violett. Ebenso färbt sich Äther schön violettrot, während die darunter befindliche Flüssigkeit braun ist. Dehydromorphin (s. S. 646) dagegen wird beim Verreiben mit Schwefelsäure und Kaliumarseniat schmutzig grün, beim Erwärmen braun und nach dem Verdünnen mit Wasser intensiv grün. Doch giebt diese Lösung an Chloroform keinen Farbstoff ab.

Die zweite Reaktion auf Morphin geschieht mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat und ist der Eisenchloridreaktion ähnlich. Etwas Morphin mit ungefähr acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure verrieben, wird auf Zusatz eines Tropfens einer Lösung von 1 Tl. Kaliumchlorat auf 50 Tle. konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte schön grasgrün, welche Farbe sich lange hält. Am Rande der Flüssigkeit zeigt sich eine schwach rosenrote Färbung. — Dehydromorphin wird unter denselben Umständen braungrün. (Journ. prakt. Chem. **33**. 563—64. Budapest.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Geschichte der Anilinfarben und deren Fabrikation, von Carl Weber. Unter allen chemischen Industrien der Gegenwart ist sowohl in chemischer wie auch in nationalökonomischer Hinsicht die Anilinfarbenfabrikation bemerkenswert, einmal durch ihre geradezu beispiellos rasche Entwickelung in technischer Hinsicht und sodann durch die enormen Werte, welche sie sozusagen aus dem Nichts erschuf. Aber auch die reine Theorie hat der Anilinfabrikation aufserordentlich viel zu danken, denn keiner der vielen chemischen Industriezweige ist so aus der chemischen Theorie herausgewachsen, in dem Mafse mit ihr grofs geworden, und hat sie andererseits in dem Mafse gefördert, wie die Anilinfabrikation. Eine gestern im Laboratorium entdeckte neue chemische Reaktion wird heute schon im Grofsbetriebe der Anilinfarbenfabrikation praktisch verwertet, um vielleicht morgen wieder durch die Resultate des Grofsbetriebes der Theorie neue Gesichtspunkte zu eröffnen.

Die Anilinfarben sind jedoch ursprünglich nicht das Resultat eines auf färbende Produkte hinzielenden Versuches, trotzdem mit Hilfe von Anilinöl schon vor der eigentlichen Entdeckung der Anilinfarben rot- und blauviolette Nüancen gefärbt und gedruckt wurden. Perkin untersuchte im Jahre 1856 die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aromatische Amine (Anilin, Toluidin etc.), in der Hoffnung, auf diese Weise Chinin, resp. diesem ähnliche Körper zu erhalten. Die Reaktionsprodukte waren schwarze, wenig versprechende Niederschläge, deren Untersuchung jedoch zur Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffes, des Mauveïns, führte.

Mit dieser Entdeckung war der nun zu beschreitende Weg angedeutet, und mit welchem Glück denselben Forscher wie Williams, Lauth, Hoffmann, Liebermann, Gräbe, Bayer,

Girard, Caro u. a. betraten, geht zur Genüge aus dem Umstande hervor, daſs vierzehn Jahre nach Entdeckung der ersten Anilinfarbe der Wert der fabrikativen Produktion die Höhe von 18 Millionen Gulden erreicht hatte; heute dürfte derselbe ungefähr 60 Millionen Gulden betragen.

Die hohe nationalökonomische Bedeutung der Anilinfarbenfabrikation liegt nun aber nicht nur in deren Produktionsziffer, sondern vielleicht noch mehr in dem Umstande, daſs sie dem vorher fast ganz unverwendbaren Steinkohlenteer, dessen notwendige Beseitigung für die Gas- und Kokswerke eine ebenso schwierige als kostspielige Aufgabe war, lohnende Verwendung eröffnete, so daſs dieses früher so verachtete Nebenprodukt heute in der Bilanz der Gasfabriken eine wesentliche Rolle spielt.

Obgleich anfänglich der Teer wegen seines Gehaltes an Anilin als Ausgangsmaterial für die Anilinfarbenfabrikation diente, wird dieser Körper jetzt nicht mehr direkt aus dem Steinkohlenteer dargestellt, da nur sehr geringe Mengen von Anilin fertig gebildet im Teer enthalten sind, und die Gewinnung sehr umständlich ist. Überdies könnte die aus Steinkohlenteer direkt erhältliche Menge Anilin den heutigen Bedarf nicht zum fünfzigsten Teile decken. Doch ist diese Frage von keiner Bedeutung mehr, seitdem man, fuſsend auf einer von Zinin entdeckten, und besonders von Scheurer-Kestner und Brimmeyer für die Praxis modifizierten Reaktion, das Anilin aus Benzol beziehungsweise Nitrobenzol darstellen lernte. Da der Steinkohlenteer die einzige, bis jetzt in gröſserem Maſsstabe technisch verwertete Quelle für die Gewinnung des Benzols ist, so blieb dem Steinkohlenteer seine Bedeutung für die Anilinfabrikation gewahrt. Heutzutage stellt man nun aus demselben eine ziemlich groſse Zahl verschiedener Körper in hohem Grade der Reinheit dar, welche alle in der Anilinfarbenfabrikation zum Teil sehr bedeutende Anwendung finden. Die wichtigsten dieser Teerprodukte sind: Benzol, Toluol, Xylol, Kumol, Naphtalin, Anthracen. Von geringerer Bedeutung für die Teerfarbenfabrikation ist das Phenol, das jedoch als vorzügliches Desinfektionsmittel eine hohe Bedeutung erlangt hat und auſserdem das Rohmaterial für die Fabrikation der Salicylsäure bildet.

Für die eigentlichen Anilinfarben besitzen nun die aromatischen Amine eine ganz besondere Wichtigkeit, indem dieselben die hauptsächlichsten zur Verwendung gelangenden Rohmaterialien darstellen. In bezug auf technische Bedeutung nimmt unter den aromatischen Aminen deren typischer Vertreter, das Anilin, die erste Stelle ein.

Das Rohmaterial für die Gewinnung des Anilins bildet das Benzol C_6H_6, das durch Behandlung mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ übergeführt, und aus welchem durch Umwandlung der Gruppe NO_2 in NH_2, also durch Reduktion, das Anilin $C_6H_5.NH_2$ erhalten wird. Auf diesem Wege wird jetzt sämtliches im Handel vorkommende Anilin (Anilinöl) erzeugt.

Im Jahre 1856 schon bemerkte Natanson aus Warschau, daſs bei der Einwirkung von Äthylenchlorid auf Anilin bei 200° C. ein roter Körper gebildet wird. Bald darauf erhielt A. W. Hoffmann denselben Körper bei der Einwirkung von Vierfachchlorkohlenstoff auf Anilin und erkannte denselben als das Salz einer Base.

Sobald die Entstehung dieses roten Farbstoffes, des Fuchsins, einmal als Oxydationsvorgang erkannt war, wurden bald die verschiedensten Oxydationsmittel zu dessen Darstellung im groſsen angewendet. Von den vielen vorgeschlagenen Methoden, nach welchen dieser Farbstoff im groſsen erzeugt wird, sind jedoch heute nur noch zwei in Anwendung: das Arsensäure- und das Nitrobenzolverfahren. Von diesen beiden ist das erstere momentan noch vorherrschend, es unterliegt aber keinem Zweifel, daſs es allmählich zu gunsten des letzteren aufgegeben werden wird, obgleich dasselbe im Betriebe ganz erhebliche Schwierigkeiten bietet, jedoch den unschätzbaren Vorteil besitzt, ein giftfreies (arsenfreies) Produkt zu liefern.

Mit der Erkenntnis, daſs das Fuchsin einem Oxydationsvorgange seine Entstehung verdanke, war allerdings bezüglich der Konstitution desselben noch wenig genug erklärt. Indessen war schon etwas gewonnen, als man erkannte, daſs ein chemisch reines Anilin überhaupt kein Fuchsin liefert, sondern daſs die besten Resultate mit einem technischen Anilinöle erzielt werden, das aus 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin ($C_6H_4.CH_3.NH_2$) besteht. Eine Reihe der hervorragendsten Chemiker, wie Hoffmann, Kekulé, Wanklyn u. a., beschäftigten sich mit diesem Gegenstande, doch gelang es erst Caro und Gräbe im Jahre 1875, die Konstitution des Fuchsins vollkommen aufzuklären. Dieselben erwiesen das Fuchsin als das Salz einer Base, des Rosanilins, der die Formel $C_{20}H_{19}N_3$ und die rationelle Formel:

$$C(OH)\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_3.\begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases}$$

zukommt. Hiernach gab sich das Fuchsin, resp. Rosanilin als ein Substitutionsprodukt des Triphenylmethans:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

zu erkennen, in welchem je ein Wasserstoffatom in jedem Benzolrest (C_6H_5) durch die Amidogruppe (NH_2), und ein weiteres Wasserstoffatom in einem der Benzolreste durch die Methylgruppe (CH_3) ersetzt ist.

Das Fuchsin des Handels besteht im wesentlichen aus dem salzsauren Salze des Rosanilins, zum Teile enthält dasselbe jedoch, ebenfalls in Form des salzsauren Salzes, eine Base, deren Konstitution der des Rosanilins sehr nahe verwandt ist. Es ist dies der Pararosanilin genannte Körper, dessen Konstitution durch nachstehende Formel ausgedrückt wird:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}.$$

Das Verhalten des Anilins gegen Oxydationsmittel gab Veranlassung, die substituierten Aniline einer ähnlichen Behandlung zu unterziehen: das Resultat war das von Ch. Lauth (1861) bei Anwendung von Dimethylanilin entdeckte Methylviolett. Im selben Jahre wurden, von Rosanilin, resp. Pararosanilin ausgehend, ähnliche Produkte entdeckt bei der Einwirkung von Jodmethyl auf diese Körper, und zwar zeigte sich, daſs die Nüance um so reiner blau war, je mehr Methylgruppen in das Rosanilin-, resp. Pararosanilinmolekül eintraten. Es lieſs sich nun von vornherein vermuten, daſs die nach diesen beiden Methoden erzeugten Produkte wenigstens ähnlicher Konstitution sein müssen, und hat sich deren Identität durch spätere Untersuchungen in der That durchaus bestätigt. Sowohl dem aus Dimethylanilin durch Oxydation, als auch dem aus Rosanilin durch Substitution erzeugten Methylviolett kommt die rationelle Formel:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_5.N(CH_3)_2\\C_6H_5.N(CH_3)_2\\C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}\end{cases}$$

zu. Dasselbe ist also Tetramethylrosanilin, oder Pentamethylpararosanilin, oder Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol.

Die Fabrikation des Methylvioletts geschieht heute ausschlieſslich durch Oxydation des Dimethylanilins mittels Kupfervitriol, resp. Kupferchlorid. Das der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. patentierte Verfahren der Oxydation mit Chloranil ist wohl sehr leicht ausführbar, jedoch ist der erzielte Farbstoff, entgegen den Angaben der Patentschrift, nicht wasserlöslich.

Wir haben soeben die methylierten Rosaniline als violette Farbstoffe kennen gelernt. Der Grund, warum dieselben heute nicht mehr Gegenstand der Fabrikation sind, ist einfach der, daſs das Dimethylanilinverfahren weit billiger ist. Dagegen sind die phenylierten Rosaniline heute noch von hervorragendem technischen Interesse, da ähnliche (blaue) Farbstoffe wohl auch auf einem anderen Wege noch (so unter Diphenylaminblau) zu erhalten sind, aber nie die Schönheit des sogenannten Rosanilinblaus erreichen.

Girard und de Lairc erhielten im Jahre 1860 dieses Produkt durch mehrstündiges Erhitzen von Rosanilin und Rosanilinsalzen mit Anilin. Von dem hierbei entstehenden Produkt wies A. W. Hoffmann nach, daſs dasselbe je nach den bei der Darstellung angewendeten Verhältnissen ein bis drei Phenylgruppen an Stelle des Amidwasserstoffes des Rosanilins enthält, mithin als Triphenylrosanilin:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_5.N^{C_6H_5}_{H}\\C_6H_5.N^{C_6H_5}_{H}\\C_6H_5.N^{C_6H_5}_{H}\end{cases}$$

zu betrachten ist. Es ist hierbei bemerkenswert, daſs das Rosanilin wohl fünf Amidwasserstoffatome gegen Methyl (CH_3), aber nicht mehr als drei gegen den Benzolrest (C_6H_5, Phenyl) auswechseln kann.

Zur Darstellung des Rosanilinblaus erhitzt man 1 Tl. Rosanilin mit 10 Tln. Anilin durch mehrere Stunden auf 180° C. unter Zusatz von $^1/_{10}$ p. c. Benzoësäure oder, für geringere Produkte, von 2—3 p. c. wasserfreiem Natriumacetat. Die Rolle, welche die Benzoësäure und das Natriumacetat hierbei spielen, ist noch ganz unaufgeklärt, denn dieselben treten gar nicht mit in Reaktion und können nach vollendeter Operation unverändert zurückgewonnen werden.

Ohne diese Zusätze läfst sich aber erfahrungsgemäfs kein verkäufliches Produkt erzielen. Ebenso wie sich das methylierte Rosanilin (Methylviolett) aus Dimethylanilin durch Oxydation erhalten läfst, so auch das Phenylrosanilin (Rosanilinblau) aus Phenylanilin oder Diphenylamin $NH(C_6H_5)_2$. Als Oxydationsmittel verwendet man in diesem Falle Oxalsäure, welche mit Diphenylamin beim Erhitzen auf 130° C. einen blauen Farbstoff, das Diphenylaminblau, liefert.

Sowohl das Rosanilin- als auch das Diphenylaminblau sind in Wasser unlöslich. Um dieselben wasserlöslich zu machen, werden sie mittels konzentrierter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, deren wasserlösliche Natronsalze das Anilinblau des Handels bilden.

Von eben so grofsem theoretischen als technischen Interesse ist ein Farbstoff, der auf verschiedenen Wegen fast gleichzeitig von O. DÖBNER und O. FISCHER im Jahre 1877 entdeckt wurde und bereits im Jahre 1878 unter dem Namen Malachitgrün in den Handel kam.

O. DÖBNER erhielt den Farbstoff durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin, doch ist dieses Verfahren, das anfänglich für das technisch allein durchführbare gehalten wurde, jetzt gänzlich zu gunsten des FISCHER'schen aufgegeben. Dieses besteht in der Kondensation von Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$, und Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$, und nachfolgender Oxydation des Kondensationsproduktes:

$$C_6H_5.COH + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH\left\langle\begin{matrix}(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$

$$CH\left\langle\begin{matrix}(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right. + O = \underset{\text{Grünbase.}}{COH\left\langle\begin{matrix}(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right.}$$

Seiner Konstitution nach ist also auch dieser Körper, das Malachitgrün, ein echtes Rosanilin-, resp. Triphenylmethanderivat, nämlich Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_6H_4.N(CH_3)_2.\\ C_6H_5\end{cases}$$

Die Salze dieser Base, von denen das Oxalat die Handelsware repräsentiert, dienen als aufserordentlich schön und intensiv blaugrün färbende Farbstoffe.

In theoretischer Beziehung zu den Triphenylmethanderivaten, als welche wir die eigentlichen Anilinfarben bezeichneten, steht noch eine Klasse von Farbstoffen, welche erst in neuerer Zeit entdeckt wurden, und deren Zusammenhang mit den Anilinfarbstoffen, resp. Triphenylmethandederivaten man erst später erkannte. Es sind dies die auch als Resorcinfarbstoffe bezeichneten Produkte, welche 1871 von BAYER entdeckt, 1874 von CARO im grofsen dargestellt wurden.

Sie entstehen durch Kondensation zwischen Phtalsäure, $C_6H_4{}^{CO.}_{CO.}O$, und Resorcin, $C_6H_4.(OH)_2$, wobei vorläufig ein Körper, das Fluoresceïn, gebildet wird, der sich durch die unvergleichlich schöne und intensiv grüne Fluoreszens seiner alkalischen Lösung auszeichnet. Ersetzt man in diesem Körper vier Atome Wasserstoff durch vier Atome Brom oder Jod, so resultieren Farbstoffe, welche, besonders auf Seide, die prächtigsten Rosatöne liefern.

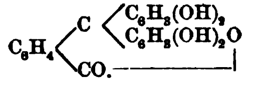
Zur Darstellung dieser Produkte erhitzt man ein Gemenge von 3 Tln. Phtalsäure und 4 Tln. Resorcin während 10—15 Stunden auf 190—200° C., wobei unter Wasseraustritt das Fluoresceïn gebildet wird:

$$C_6H_4{}^{CO}_{CO}O + C_6H_4 2(OH)_2 = \underset{\text{Fluoresceïn.}}{C_6H_4(C_6H_3[OH]_2)_2.CO.O} + H_2O.$$

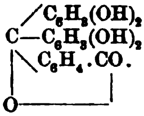
Ursprünglich schrieb man dem Fluoresceïn die Konstitution:

$$C_6H_4 . \begin{matrix}CO.C_6H_3(OH)_2\\ CO.C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$$

zu, womit jedoch das chemische Verhalten desselben durchaus nicht übereinstimmt. In der That erwiesen denn auch die späteren Untersuchungen BAYER'S, dafs dem Fluoresceïn die Konstitutionsformel:



zukommt. Anders geschrieben:



giebt sich das Fluoresceïn auf den ersten Blick als ein Triphenylmethanderivat zu erkennen, und es sind mithin auch dessen Brom- und Jodsubstitutionsprodukte, die Eosine, als solche zu bezeichnen.

Hiermit ist die Reihe der heutzutage technisch wichtigen Anilinfarbstoffe erschöpft, nicht aber auch die der Teerfarbstoffe überhaupt. Besonders die neuere Zeit hat eine ungeheure Menge neuer Farbstoffe und ganzer neuer Farbstoffklassen entstehen sehen, von denen vor allem die Azofarbstoffe eine hohe Bedeutung erlangt haben, aber es dürfte fraglich erscheinen, ob irgend eine andere Klasse von Farbstoffen in gleichem Maße zur Entwicklung des chemischen Lehrgebäudes beigetragen hat, wie die Anilinfarbstoffe, die Triphenylmethanderivate.

Stellen wir nun vom Rosanilin bis zum Eosin, resp. Fluoresceïn, die verschiedenen Triphenylmethanderivate zusammen, so haben wir:

$$CH\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$
Triphenylmethan
(farblos)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$
Triphenylcarbinol
(farblos)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$
Diamidotriphenylcarbinol
(schwach violett)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$$
Triamidotriphenylcarbinol
(Pararosanilin, Fuchsin)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_3.\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$
Triamidotolyltriphenylmethan
(Rosanilin, Fuchsin)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$
Pentamethylrosanilin
(Methylviolett)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\C_6H_4.N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\C_6H_4.N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$
Triphenylrosanilin
(blau)

$$C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$
Tetramethyldiamido-
triphenylmethan
(grün)

$$C\left\{\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\C_6H_3(OH)_2\\C_6H_4.CO.O\end{matrix}\right.$$
Fluoresceïn; Eosinrosa.

Der Übergang von den ungefärbten zu den gefärbten Abkömmlingen des Triphenylmethans ist aus dieser Zusammenstellung klar ersichtlich, wenn auch ein Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe der Anilinfarbstoffe daraus nicht zu ersehen ist.

Den vielfach geäußerten Klagen über die geringe Lichtbeständigkeit der Anilinfarbstoffe kann freilich die Berechtigung nicht abgesprochen werden, indem besonders Fuchsin, Methylviolett und Eosin sich in dieser Hinsicht als nur sehr wenig echt erweisen, während dagegen das Malachitgrün und noch mehr das Rosanilinblau ziemlich licht- und luftbeständig sind. Es ist aber ganz falsch, die künstlichen Farbstoffe für unechter, als die natürlichen zu halten, eben weil jene „künstlich" sind.

Als es Gräbe und Liebermann gelungen war, den natürlichen Farbstoff des Krapps, das Alizarin, künstlich zu gewinnen, zeigte sich auch, wie gar nicht anders zu erwarten war, daß das künstliche Alizarin ebenso lichtechte Töne liefere, wie der gerade deshalb so wichtig gewordene natürliche Krappfarbstoff.

Und wir besitzen auch jetzt schon eine ganze Reihe von Teerfarbstoffen, welche die natürlichen, zur Erzielung derselben Nüance zu Gebote stehenden Farbstoffe an Echtheit übertreffen. Wir nennen in dieser Beziehung nur das ebenso schöne, als beständige Methylenblau, das unverwüstliche Anilinschwarz, die indigoblauen Induline und fast sämtliche der außerordentlich zahlreichen Azofarbstoffe, welche von gelb bis braun und rotviolett (Bordeaux) dem Färber und Drucker eine außerordentlich reiche Skala der herrlichsten Nüancen darbieten.

So enorm groß auch die Zahl der färbenden Verbindungen ist, welche die Teerfarbenindustrie produziert, so wenig ist doch anzunehmen, daß sie die Grenzen ihres Könnens erreicht habe, im Gegenteile hat sie in den letzten Jahren begonnen, dasselbe nach einer Richtung zu erweitern, die für die gesamte Menschheit eine Quelle der unschätzbarsten Wohlthaten zu werden

verspricht: wir meinen die Darstellung der künstlichen Alkaloide, womit bereits ein viel versprechender Anfang gemacht ist.

Geradeso wie die Teerfarbenindustrie die Färberei auf eine Stufe der Vollkommenheit brachte, von der sich vor 30 Jahren niemand träumen liefs, dürfen wir heute schon mit Sicherheit darauf rechnen, dafs sie in nicht ferner Zeit der Medizin Heilmittel liefern wird, welche diese Wissenschaft in ganz neue Bahnen in Theorie und Praxis führen werden. (Nach einem Vortr. des Vf's. im wissenschaftl. Klub zu Wien durch Pharm. Centralh. **27.** 156—60.)

Braune Beize für Kupfer, von R. Kayser. Man fügt zu 20 g Salmiakgeist so viel Essigsäure, bis hinein getauchtes blaues Lackmuspapier rot wird, setzt dazu 10 g Chlorammonium (Salmiak) und bringt das Ganze durch Wasserzusatz auf ein Liter. Mit der erhaltenen Lösung benetzt man die Kupferflächen wiederholt unter jedesmaligem Abtreiben, bis der gewünschte blaue Farbenton erzielt ist. (Mitteil. des bayerischen Gewerbemuseums 1886. 37.)

Über Hopeïn. Nachdem Ladenburg zuerst die Bemerkung gemacht hatte, dafs das angebliche Hopeïn aus Morphin und einem anderen Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt war, bestehen, ist es jetzt B. Paul in London und C. Leuken gelungen, diesen zweiten Körper als Cocaïn zu identifizieren. (Chem. Ztg. **10.** 553.)

Eine neue Sicherheitslampe, von Mercier. Die Lampe ist eine Vereinigung der Jack-Lampe und der verbesserten Mueseler-Lampe. Sie hat ein oberes und ein unteres Drahtgeflecht, welche untereinander durch zwei gestanzte Messingringe mit Flanschen verbunden sind. Im Innern befindet sich ein Schornstein mit einem kleinen vertikalen Drahtgeflechte (an Stelle des horizontalen bei dem Mueseler-Schornstein), der auf dem unteren Drahtringe ruht, wodurch er in seiner Lage gehalten wird und durch die Flansche des oberen Messingringes eine dichte Verbindung erhält. Die Drahtgeflechte sind von zwei Schutzhüllen und einem Glase umgeben, welch letzteres zwischen den beiden Schutzhüllen gleitet. Die äufsere Hülle ist fest, und ihr Zweck ist, die Einlafsöffnungen der inneren Schutzvorrichtung bei hohen Geschwindigkeiten zu schützen und auch ein kühlendes Medium zu sein, in dem die Lampe erhalten wird. Die Hauptschutzhülle ist beweglich und hat eine Reihe Löcher, um Luft über dem Glase zuzulassen. Diese Löcher sind wiederum durch einen inneren Ring und eine Hülle geschützt. Die Auslafsöffnungen an der oberen Fläche der Lampe sind gerade grofs genug, um den Verbrennungsprodukten der Dochtflamme das Entweichen zu gestatten, und sind ebenfalls durch eine Hülle geschützt. Das Glas, welches fest an den Flanschen des Messingringes befestigt ist, bildet eine gute Verbindung mit dem oberen Teile; unten ruht dasselbe auf einem Schraubenringe mit einem nach oben über das Glas reichenden Rande, und da nur ein Teil des Lampenkranzes eingeschraubt ist, so ist es aufsen durch einen Metallrand geschützt und so eine dichte Verbindung hergestellt. Um die Kanten des Glases vor dem Abspringen zu schützen, ist ein dichter Messingring um das Glas gelegt. Die Drahtgewebe werden auch an den Ringen befestigt und ist so die Gefahr vermieden, dafs das Geflecht sich dehnt, und so eine lose und unvollständige Verbindung entsteht. Die Lampe hat an dem Schornsteine auch eine Rauchkappe, um die Geflechte oben vor dem Anbrennen zu schützen. Alle beweglichen Teile der Lampe werden zusammengesetzt, bevor sie in das Lampengestell eingeschraubt werden.

Vf. erläutert auch eine Auslöschvorrichtung, die bei jeder Lampe angewendet werden kann. Diese Vorrichtung besteht aus drei Teilen, nämlich zwei Hebeln und einem Bolzen; an dem einen Hebel ist eine Auslöschungskappe befestigt. Die Lampe wird ausgelöscht, indem man den Bolzen, an dem sich ein Zahn befindet, in den unteren Lampenring von aufsen hineinstöfst, der Zahn stöfst gegen einen an dem freien Hebel befindlichen Zahn, bewegt diesen und durch ihn wieder den Auslöschungshebel, wodurch die Kappe über die Flamme kommt, und das Licht ausgelöscht wird. (B.- und H.-Ztg. **45.** 285—86.)

Löten von Gufseisen. Das Löten von Gufseisen weicht nur wenig ab vom Löten auf bereits verzinnten Oberflächen. Ist es weifses Eisen oder Eisen, welches beim Gufs abgekühlt worden ist, Eisen, welches nicht zu feilen ist, so befreie man die Oberfläche von Unreinigkeiten durch Abschaben oder Abreiben und Waschen in Kaliwasser. Sodann tauche man das Eisen auf einen Augenblick in klares Wasser und wasche es schnell mit Salzsäure, wie diese im Handel gewöhnlich vorkommt. Hierauf überstreiche man es sofort mit pulverisiertem Kolophonium und löte mit dem Lötkolben, bevor die Oberfläche Zeit hat, zu trocknen.

Ein anderes und mehr für weiches, graues Gufseisen geeignetes Verfahren besteht darin, dafs man die Oberfläche abfeilt und wie oben abwäscht, hierauf mit einer gesättigten Lösung von Zink in Salzsäure, die mit einer ihr gleichen Wassermenge verdünnt ist, überstreicht. Hierauf sprenge man gepulverten Salmiak auf und erwärme es über einem Holzkohlen- oder Kohlenfeuer, bis der Salmiak raucht. Sodann taucht man es in geschmolzenes Zinn und streicht nach dem Entfernen das überflüssige Zinn ab. (Ztschr. f. Instrumentenkunde; D. Ind.-Ztg. **27.** 224.)

Löslichkeit von Kautschuk in Äther, von P. Beiersdorf. Auf Veranlassung von P. G. Unna hat der Vf. Versuche angestellt, um Kautschuk in Äther zu lösen, welche zu einem sehr günstigen Resultate geführt haben. Rein löst sich der Stoff, wie bekannt, in Äther nicht, aber mit Leichtigkeit bei Zusatz einer kleinen Menge Ölsäure. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Häutchen ist elastischer und angenehmer für den Patienten, als von dem elastischen Collodium. Als weiterer Vorzug dem Collodium gegenüber ist zu konstatieren, daſs die Lösung gegen die meisten medicamentösen Stoffe, welche in der Haupttherapie angewendet werden, ganz indifferent sind. (Pharm. Zeitg. 1886. 187.)

Über das sogenannte Hydronaphtol, von E. Merck. Das in neuester Zeit von Amerika aus als vorzügliches Antiseptikum empfohlene Hydronaphtol ist nach dem Vf. nichts anderes, als das schon längst bekannte β-Naphtol. Es besitzt nach genauen vergleichenden Versuchen nicht nur ganz dieselben äuſseren Eigenschaften, es verhält sich auch beim Behandeln mit kochendem Wasser, beim Erhitzen etc. ganz wie β-Naphtol und hat auch genau denselben Schmelzpunkt. Dr. Fowler hat für das angeblich neue Präparat die Formel $C_{20}H_7O.OH$ aufgestellt; dieselbe besagt, in die jetzt allgemein übliche chemische Ausdrucksweise übertragen, nichts anderes als $C_{10}H_7OH$, d. h. die Formel für α- oder β-Naphtol; ein die Bezeichnung Hydronaphtol verdienender Körper würde erheblich mehr Wasserstoffatome erhalten müssen. (Pharm. Zeitg. **31.** 286.)

Natrium bromatum, von Brenstein. Der Vf. konstatierte bei Untersuchung eines Natriumbromides eine erhebliche Verunreinigung desselben mit Bleibromid und erachtet deshalb auſser der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Prüfung des Natrium bromatum eine solche der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff für notwendig. Gleichzeitig macht Vf. von der bisher nicht bekannten Thatsache Mitteilung, daſs Bleisulfat in durch Schwefelsäure angesäuerter Natriumbromidlösung in ziemlicher Menge löslich ist. (Pharm. Zeitg. **31.** 254; Arch. Pharm. [3.] **24.** 500.)

Inhalt: Allbegoff, G., Uranverbindungen 643; Trennung des Urans von den alkalischen Erden 649. — Bauer, R. W., Arabonsäure 643. — Beiersdorf, P., Löslichkeit von Kautschuk in Äther 656. — Blomstrand, C. W., Über Hainstädter Thone 642. — Brenstein, Natrium bromatum 656. — Corleis, E., Schwefelverbindungen des Wolframs 643. — Ditte, A., Einwirk. der Hydrosäuren auf Vanadinsäure 643. — Donath, J., Dehydromorphin 646; Morphinreaktionen 650. — Emmerling, A., Einwirk. der salpetrigen Säure auf Harnstoff 643. — Fenton, H. J. H., Nachweis von Bromiden 648. — Fischer, E., Naphtylhydrazine 646. — Fischer, E., und H. Koch, Derivate des Trimethylen- und Äthylendiamins 643. — Gladstone, J. H., Ätherische Öle 647. — Gram, C., Entstehung der Ptomaïne 647. — Hensgen, G., Antimon- und Wismutsulfat 641. — Hopeïn 655. — Iwig, Fr., und O. Hecht, Calciumsalze der Äpfelsäure 646. — Jordan, A. E., und Th. Turner, Zustand des Siliciums im Guſseisen 642. — Kayser, R., Braune Beize für Kupfer 655. — Keiser, E. H., Apparat zur Messung der Gase 648. — Löten von Guſseisen 655. — Mac Cay, L. W., Bestimm. von Arsen 649. — Mac Leod, H., Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen 641. — Mercier, Sicherheitslampe 655. — Merck, E., Hydronaphtol 656. — Moore, A. Th., Quant. Analyse durch Elektrolyse 647. — Pebal, L., Kohlenstoffnickel 642; Krystallwassergehalt v. Ferrocyannatrium 642. — Perkin, Undecylensäure 643. — Pfungst, A., Einw. von Nitromethan auf Chlorhydrine 644. — Pickel, M., Verbindungen des Phenylhydrazins 646. — Popper, A., Atomgewicht des Antimons 641. — Ramsay, W., und S. Young, Abdampfung und Dissociation 643. — Römer, A., Chlorierung brennbarer Gase 643. — Salzer, Th., Unterphosphorsäure 641. — Schmidt, H., Titration saurer Wolframate 649. — Snape, H. L., Aromatische Cyanate und Carbamate 646. — Strohecker, J. R., Cer in den Hainstädter Thonen, Erwiderung gegen Blomstrand 642; Gegenerklärung u. Mitteil. weiterer Erfahr. über die Hainstädter Ceritthone 642. — Voigt, K., Einwirk. von prim. aromat. Aminen auf Benzoïn 645. — Weber, K., Geschichte der Anilinfarben 650. — Williams, Miss K. J., und W. Ramsay, Allotropische Modifikation des Stickstoffes 642; Bestimmung von Sauerstoff im Wasser 648. — Young, A. V. E., Reaktion zwischen Alaun und Kaliumhydroxyd 642.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I erscheint binnen kurzem.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 36. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Septemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Tommasi, *Effluviographie.* Stellt man zwei Metallbürsten, welche mit den Polen einer HOLTZ'schen Maschine verbunden sind, einander gegenüber und daneben in gleicher Höhe eine Bromgelatineplatte, so erhält man, wenn man die Maschine einige Minuten lang dreht und die Platte in der gewöhnlichen Weise hervorruft, ein Bild des Effluviums. Es ist selbstverständlich, daſs man den Versuch in absoluter Dunkelheit ausführen muſs. Es ergiebt sich hieraus, daſs das elektrische Effluvium ähnlich wirkt, wie die ultravioletten Strahlen, daſs folglich eine Beziehung zwischen beiden stattfinden muſs. Der Vf. nennt das, was diese Beziehung ermöglicht, vorläufig *elektrische Strahlen.* (Bull. Paris **45**. 873.)

Nicolaus von Klobukow, *Über neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen.* I. Universalstativ für Elektrolyse. II. Schenkelapparat für Elektrolyse. (Journ. prakt. Chem. **33**. 473—79. Mai. [13. März.] München, elektrochem. Laborator. der technischen Hochschule.)

Wilh. Ostwald, *Elektrochemische Studien.* 4. Abhandl. *Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.* Die Versuche wurden mit Kali, KOH, Natron, NaOH, Lithion, LiOH, Thalliumhydroxyd, TlOH, Kalk, $Ca(OH)_2$, Strontian, $Sr(OH)_2$, Baryt, $Ba(OH)_2$, Ammoniak, NH_3, Methylamin, $CH_3.NH_2$, Äthylamin, $C_2H_5.NH_2$, Propylamin, $C_3H_7.NH_2$, Isobutylamin, $C_4H_9.NH_2$, Amylamin, $C_5H_{11}.NH_2$, Allylamin, $C_3H_5.NH_2$, Dimethylamin, $(CH_3)_2.NH$, Diäthylamin, $(C_2H_5)_2.NH$, Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, Triäthylamin, $(C_2H_5)_3.N$, Tetrāthylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4.NOH$, Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, $C_6H_5(C_2H_5)_3.NOH$, Triäthylsulfinhydroxyd. $(C_2H_5)_3SOH$, Guanidin, CN_3H_5, Neurin, $(CH_3)_3.C_2H_3.NOH$, und Äthylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$, angestellt.

Sie ergaben, daſs für Basen dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit denselben Konstanten gilt, wie für Säuren. Die Basen üben ihre Wirkungen nach Maſsgabe eines individuellen Affinitätskoeffizienten aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahezu proportional ist. Der Grenzwert, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10 p. c. des Betrages aufweisen. (Journ. prakt. Chem. **33**. 352—70. Mitte April. [Febr.] Riga, Polytechnikum.)

Hans Jahn, *Über die Beziehung von chemischer Energie und Stromenergie galvanischer Elemente.* (WIED. Ann. **28**. 21—28.)

A. P. Laurie, *Die elektromotorischen Kräfte, welche bei der Einwirkung von Kadmium auf Jod bei Gegenwart von Wasser entwickelt werden.* Der Vf. hat mittels eines THOMSON'schen Elektrometers die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche durch ein Element erzeugt werden, dessen Elektroden aus einem Kadmium- und einem Platinbleche bestehen und in eine Lösung von Kadmiumjodid und freiem Jod eintauchen. Bei der einen Versuchsreihe war der Gehalt an Kadmiumjodid in der Lösung konstant, und die

Jodmenge variierte; bei einer anderen Reihe variierte das Kadmiumjodid, während die Lösung mit Jod gesättigt war. In einer dritten Reihe endlich wurde eine konstante Menge Jod und eine wechselnde Menge Kadmiumjodid angewendet. Als Resultat ergab sich, daſs, wenn Kadmium und Wasser, welches freies Jod und Kadmium enthielt, zusammengebracht werden, eine bedeutende elektromotorische Kraft entsteht, welche stetig abnimmt. Dies hängt davon ab, daſs 1. bei Abnahme des freien Jods die elektromotorische Kraft zuerst allmählich fällt und dann rascher, je geringer der Jodgehalt wird.

2. Daſs bei zunehmendem Gehalte der Lösung an Kadmiumjodid die elektromotorische Kraft fällt, und zwar rasch, so lange nur kleine Mengen vorhanden sind, aber allmählich langsamer, in dem Maſse, wie die Menge des Salzes zunimmt. In beiden Fällen läſst sich die Änderung durch eine kontinuierliche Kurve darstellen. (Chem. N. **54.** 10 bis 11. 17. [2.] Juli. London, Chem. Soc.)

J. Janssen, *Über die Absorptionsspektren des Sauerstoffes.* (C. r. **102.** 1352—53. [15.*] Juni.)

Friedrich Lux, *Verfahren zur kontinuierlichen direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Druckes und der Bestandteile von Gasen, sowie des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mittels gewöhnlicher Hebelwagen* (vergl. **86.** 265). Dieses Verfahren besteht darin, daſs ein als Wagschale dienendes, auf dem Hebelarme sitzendes Aufnahmegefäſs mit einer der Drehbewegung des Hebels folgenden Zu- und Ableitung für den zu wägenden Gas-, resp. Flüssigkeitsstrom verbunden, und der zu wägende Körper durch den Druck des nachfolgenden Stromes stetig in das Aufnahmegefäſs hinein- und gleich darauf wieder aus demselben herausgetrieben wird, wobei ein mit dem Hebelarm verbundener Hebel die Hebungen und Senkungen auf einer Teilung anzeigt.

Die Skala wird mittels zweier Fixpunkte hergestellt, von denen der eine, der sich ergiebt, wenn das Gefäſs mit Luft gefüllt ist, mit 1, der andere, bei Wasserstofffüllung des Gefäſses, mit 0,07 bezeichnet wird. Der Zeiger giebt das spez. Gewicht an.

Durch Sperrung der Ableitung kann man den Druck bestimmen, unter welchem ein Gas sich in einem Behälter befindet. Die Bestandteile eines Gasgemenges können bestimmt werden, indem man eine Anzahl von Hebelwagen anwendet und zwischen je zweien derselben ein Absorptionsgefäſs für einen Bestandteil des Gasgemenges anbringt. (D. P. Chem. Ind. **9.** 233.)

H. Sahli, *Über einen automatischen Regulator für Brütöfen mit Petroleumheizung.* (Ztschr. für wissensch. Mikrosk. **3.** 165—73. Bern.)

F. W. Dafert, *Über einen Thermoregulator für niedrige Temperaturen.* (Chemiker-Ztg. **10.** 789—90. Juni. Poppelsdorf.)

F. W. Dafert, *Über eine neue Form des Hebers.* (Chemiker-Ztg. **10.** 821. Juni. Poppelsdorf.)

Jul. Schober, *Über Verbesserungen an Verbrennungsöfen.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 365—69.)

G. H. Bailey, *Apparat zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur von Salzen.* Der Apparat ist so eingerichtet, daſs man eine Substanz lange bei einer gegebenen Temperatur erhalten und die Temperatur bestimmen kann, welche bei einer Veränderung dieser Substanz zu beobachten ist. Die Kugel eines Thermometers und eine enge Röhre mit einem die Substanz enthaltenden Schiffchen sind nebeneinander in einer schwer schmelzbaren Glasröhre befestigt, welche in einem eisernen Ofen erhitzt werden kann. Das Kapillarrohr des Luftthermometers ist rechtwinkelig umgebogen und sein Ende mit dem einen Schenkel eines U-Rohres verbunden, welches mit Quecksilber gefüllt und vor einer graduierten Skala befestigt ist. Der andere Schenkel ist so eingerichtet, daſs er als Gasregulator wirkt. Nachdem der Stand des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen ein für allemal bestimmt ist, läſst sich leicht die Temperatur in der Röhre angeben, welcher die Substanz ausgesetzt ist. (Chem. N. **53.** 268. 28. [20.] Mai. London, Chem. Soc.)

Alexander Kalecsinsky, *Über einen Thermoregulator mit elektrischem Glockensignal.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 190—94.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Lossen, *Über Atomvolum und spezifisches Volum.* (Lieb. Ann. **233.** 316 bis 326. Königsberg.)

Ed. und **Lad. Natanson,** *Dissociation des Untersalpetersäuredampfes.* (Wied. Ann. **27.** 606—22.)

Rudolf Gartenmeister, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften flüssiger Verbindungen.* I. *Über die Siedepunkte und spezifischen Volume normaler Fettsäureester.* Diese Arbeit hat hauptsächlich den Zweck, die Frage, ob bei homologen Ver-

bindungen der nämlichen Zusammensetzungsdifferenz gleiche oder ungleiche Volumdifferenzen entsprechen, weiter zu verfolgen. Der Vf. wählte dazu die Ester der Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Oktylsäure mit den Alkoholradikalen Methyl bis Oktyl. Die meisten derselben wurden auch analysiert. Die Ergebnisse sind am Schlusse tabellarisch zusammengestellt. (Lieb. Ann. **233**. 249—315.)

H. Le Chatelier, *Das Prinzip der Äquivalenz bei den Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes.* (C. r. **102**. 1388—91. [15.*] Juni.)

J. Emerson Reynolds, *Methode zur Illustration des periodischen Gesetzes.* (Chem. N. **54**. 1—4. 2. Juli.)

Ch. Fabre, *Über die Umwandlungswärme des glasigen Selens beim Übergang in metallisches Selen.* Vom Selen sind verschiedene isomere Modifikationen bekannt, von denen die folgenden die wichtigsten sind.

1. Die glasige Modifikation von dem spez. Gewichte 4,26 ist im reflektierten Lichte schwärzlich, im durchfallenden rot und besitzt einen glasartigen Bruch.

2. Die metallische Modifikation ist bläulichgrau, vom spez. Gewichte 4,77, im Aussehen ähnlich einem krystallinischen Metalle. Das glasige Selen geht leicht in metallisches Selen über, wenn man auf 96—97° erhitzt. Diese Umwandlung ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, welche nach Regnault ausreicht, um die Temperatur des Körpers auf mindestens 200° zu steigern. Der Vf. hat diese Umwandlungswärme mittels des Berthelot'schen Kalorimeters gemessen.

Es handelte sich hierbei darum, eine Reaktion zu studieren, welche bei einer höheren Temperatur, als das Kalorimeter besitzt, stattfindet, und die demzufolge durch Einführung einer bestimmten Wärmemenge hervorzubringen ist. Dies ist eine der schwierigsten Aufgaben der Thermochemie. Der Vf. benutzte als Wärmequelle die Mischung von Schwefelsäure mit Wasser in einem Gefäfse, welches von einer dünnen Lufthülle umgeben war und im Innern eine engere Röhre enthielt, welche für die Aufnahme des Selens bestimmt war. Dieses System konzentrischer Gefäfse tauchte in das Wasser des Kalorimeters, mit Ausnahme eines kleinen Teiles der Selenröhre. Zuletzt zerbrach man das Ganze, um den Inhalt mit dem Wasser des Kalorimeters zu mischen. Die Säure und das Wasser entwickelten ungefähr eine Temperatur von 120°.

Es wurde zunächst eine Reihe von Blankoversuchen mit derselben Säure ausgeführt, um die in das Kalorimeter eingeführte Wärmemenge zu messen. Dann wurden die Versuche nach Einführung der kleinen Röhre 1. mit glasigem Selen und 2. mit Selen, welches aus seleniger Säure gefällt war, wiederholt.

1. *Glasiges Selen.* Drei Versuche, ausgeführt mit Selenmengen zwischen 1,966 g und 2,203 g gaben eine Wärmeentwicklung, welche für das Äquivalent des Selens (Se = 39,4) 2,61, 2,86 und 2,91 Cal, also im Mittel +2,79 Cal entwickelten.

2. *Gefälltes Selen.* Zwei Versuche mit 1,65 und 2,711 g ergaben 2,79 und 2,56 Cal, also im Mittel +2,67 Cal.

Diese Zahl differiert wenig von derjenigen, welche man durch die Umwandlung des glasigen Selens erhielt. Bei jedem Versuche hatte sich der Vf. überzeugt, dafs die Umwandlung eine vollständige war, indem er die Dichte des Produktes bestimmte.

Diese Resultate lassen sich durch eine andere Methode verifizieren. Brom löst, wenn es in grofsem Überschusse als Bromwasser angewendet wird, das Selen, welches auch die Modifikation desselben ist. Man erhält immer denselben Endzustand, aber die beobachteten Wärmeentwicklungen differieren je nach der Varietät des angewendeten Selens.

1. *Metallisches Selen.* Drei Versuche mit 3,363—4,6465 g ergaben 21,58, 21,62 und 21,05 Cal; im Mittel +21,46 Cal.

2. *Selen aus alkalischen Seleniden durch Einwirkung von Luft gefällt.* Dieses Selen besitzt dieselbe Dichte, wie das metallische; es verändert sich nicht, wenn man es bis 200° erhitzt. Es ist demnach von dem aus seleniger Säure gefällten verschieden, ebenso wie der aus schwefliger Säure gefällte Schwefel von dem aus Polysulfiden abweicht. Es wurden zwei Versuche mit 4,4175 und 4,664 g ausgeführt. Diese ergaben 21,60 und 21,70 Cal; im Mittel +21,65 Cal.

3. *Glasige Selene.* Zu drei Versuchen dienten Mengen zwischen 1,626 und 3,605 g. Die Wärmeentwicklung betrug für ein Äquivalent 24,00, 24,78 und 24,26 Cal; im Mittel 24,34 Cal.

Die Differenz zwischen der letzten Zahl und der für das metallische Selen erhaltenen beträgt 24,34—21,46 Cal = +2,88 Cal. Sie drückt die Umwandlungswärme aus und differiert nur wenig von der nach der anderen Methode erhaltenen. (C. r. **103**. 53—55. [5.*] Juli.)

Charles Fabre, *Thermische Untersuchungen über die Selenide, Ammoniumselenide und Lithiumselenide.* (C. r. **103**. 269—70. [26.*] Juli.)

W. Crookes, *Über ein neues Element im Samarskit.* (C. r. **102**. 1464—66. [21.*] Juni.)

Alb. Colson, *Über einige Annäherungen zwischen der Chemie und der Physik.* (Bull. Paris **46**. 2—6.)

Spencer U. Pickering, *Einflufs der Temperatur auf die Verbindungswärme.* (Journ. Chem. Soc. **47**. 260—311; C.-Bl. 1866. 355.)

Ch. Fabre, *Thermische Untersuchungen über die Selenide der Alkalierdmetalle.* Dieselben wurden durch Einwirkung von Wasserstoff auf die entsprechenden Seleniate bei Rotglühhitze dargestellt und analysiert. Behufs ihres thermischen Verhaltens wurden sie in Wasser, welches im Liter 0,25 Äq. Salzsäure enthielt, gelöst. Die angewendete Menge war so gering, dafs die frei gewordene Selenwasserstoffsäure vollständig in Lösung blieb. Um die Einwirkung der Luft zu verhüten, wurde die Salzsäurelösung zuvor mit Stickstoff gesättigt und die Bestimmung selbst in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Dabei blieben die Lösungen vollständig klar und wurden nicht rot.

Selencalcium. Drei Versuche ergaben im Mittel: +17,4 Cal.

Selenstrontium: Vier Versuche im Mittel: +16,82 Cal.

Selenbarium: Drei Versuche im Mittel: +16,95 Cal.

Bildungswärme der Alkalierdselenide aus den Elementen. Diese wurde in folgender Weise berechnet:

Erster Cyklus.

Ca + Se fest = CaSe wasserfrei entwickelt	x
H + Cl = HCl gelöst	+39,3 Cal
CaSe wasserfrei + HCl gelöst = CaCl gelöst + HSe gelöst .	+17,4 Cal
Summa x	+56,7 Cal.

Zweiter Cyklus.

Ca + Cl = CaCl gelöst	+93,8 Cal
H + Se = HSe gelöst	+ 1,9 Cal
Summa	+95,7 Cal.

Hieraus ergiebt sich:

x = 95,7 cal—56,7 cal = 39,0 Cal.

Dieselbe Rechnung zeigt, dafs:

Sr + Se = SrSe wasserfrei entwickelt . . . . . +43,58 Cal.

Bezeichnet man mit z die Bildungswärme des Bariumchlorids aus den Elementen, so hat man:

Ba + Se = BaSe wasserfrei . . . . . +(z—54,35).

Bildungswärme der Alkalierdselenide aus wasserfreier Base und gasförmigem Selenwasserstoff. Dieselbe berechnet sich in folgender Weise:

Erster Cyklus.

CaO wasserfrei + HSe Gas = CaSe wasserfrei + HO Gas entwickelt	x
CaSe wasserfrei + HCl gelöst = CaCl gelöst + HSe gelöst	+17,4 Cal
HO Gas = HO flüssig	+ 5,4 Cal
Summa x	+22,8 Cal.

Zweiter Cyklus.

CaO wasserfrei = CaO gelöst	+ 9,05 Cal
CaO gelöst + HCl gelöst = CaCl gelöst . .	+14,00 „
HSe Gas = HSe gelöst	+ 4,63 „
Summa	+27,68 Cal.

Hieraus ergiebt sich:

x = 27,68 cal—22,8 cal = +4,88 Cal.

Ebenso berechnet sich:

Für Strontiumselenid	+10,29 Cal
„ Bariumselenid	+10,13 „ .

Diese Zahlen weichen wenig von denen ab, welche SABATIER für die entsprechenden Sulfide gefunden hat. (C. r. **102**. 1469—71. [21.*] Juni.)

C. L. Bloxam, *Darstellung von Ferraten als Vorlesungsversuch.* Man bringt einige Stückchen Kaliumhydrat in einige Kubikzentimeter einer Lösung von Eisenchlorid, setzt einige Tropfen Brom hinzu und erhitzt, wenn nötig, gelinde. Es entsteht eine dunkelbraune Masse, welche sich in Wasser mit schöner roter Farbe löst und ein ebenso kräftiges Färbevermögen besitzt, als die Lösung des Kaliumpermanganats, sie läfst sich einige Stunden lang unzersetzt aufbewahren. Bariumchlorid erzeugt darin einen purpurroten Niederschlag von Bariumferrat.

Eine schöne rote Lösung von Calciumphosphat wird erhalten, wenn man etwas Eisenchlorid zu Chlorkalkpulver setzt und mit etwas Wasser kocht. Die Lösung giebt mit Bariumchlorid ebenfalls einen purpurroten Niederschlag. Beim Filtrieren durch Papier verliert sie ihre Farbe. Es ist bekannt, dafs gewisse Bleichpulver infolge der Bildung von Calciumferrat eine hellrote Lösung geben. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Manganosulfat. (Chem. N. **54**. 43.)

H. Carrington Bolton, *Darstellung von Kalium- und Natriumsuperoxyd als Vorlesungsversuch.* Man schmilzt Kaliumnitrat in einem an einem Eisendraht aufgehängten Glasrohr und wirft, sobald die Sauerstoffentwicklung beginnt, kleine Stückchen blankes Kalium darauf. Das Metall verbrennt mit glänzendem Lichte zu gelbem Superoxyd, welches in das geschmolzene Metall herabsinkt und sich dann mit schöner dunkelroter Farbe löst. Nach dem Abkühlen und Erstarren ist die Farbe verschwunden, tritt aber beim Erwärmen wieder auf. Mit Natriumnitrat und metallischem Natrium ist das Resultat ähnlich, nur dafs die Lösung des Superoxyds gelbrot ist. Mit Kaliumnitrat und Natrium erhält man eine braunrote Lösung. Beim Abkühlen tritt in jedem Falle Entfärbung ein.

Diese Resultate stimmen mit den Angaben HARCOURTS über die Eigenschaften der Superoxyde überein. Danach ist das Kaliumsuperoxyd dunkelorangegelb und schmilzt zu einer dunklen Flüssigkeit. Das Natriumsuperoxyd ist in der Kälte weifs, wird aber beim Erhitzen gelb, beim Schmelzen schwarz und beim Abkühlen braun.

Die abgekühlte Schmelze der obigen Versuche giebt mit Wasser eine stark alkalische Lösung, welche in Kupfersulfatlösung einen grünen Niederschlag erzeugt; dieser ist offenbar ein Gemenge von blauem Kupferoxydhydrat und gelbem Superoxyd, welches sich nach BRODIE bei der Einwirkung der alkalischen Superoxyde auf Kupfersalze bildet.

Als versucht wurde, statt des Salpeters Kaliumchlorat anzuwenden, trat beim Einwerfen der Metallstückchen eine aufserordentlich heftige Explosion ein, welche das Gefäfs zertrümmerte und den Experimentator verletzte. Schon hirsekorngrofse Stücke Metall sind genügend, um eine solche Explosion zu erzeugen. (Chem. N. **53**. 289—290. 18. Juni.)

3. Anorganische Chemie.

Max Breslauer, *Die chemische Beschaffenheit der Luft in Brandenburg a. H.* Der Vf. führte im Jahre 1884 zahlreiche Luftanalysen aus. Der Sauerstoffgehalt wurde in jedem Monat von Januar bis Dezember mindestens einmal (im Juni zweimal, im Juli dreimal, im August und September viermal) bestimmt; im Mittel: 20,934 Volumprozent, Maximum 20,955, Minimum 20,895.

Hieraus geht in Übereinstimmung mit allen früheren Untersuchungen hervor, dafs der Sauerstoffgehalt der Luft in Brandenburg a. H. weder durch die Jahreszeit, noch durch irgend welche Witterungsverhältnisse gröfseren Schwankungen unterworfen ist, vielmehr sich konstant zeigt, und dafs zwischen Wald- und Stadtluft kein Unterschied besteht.

Die Kohlensäure wurde im Jahre 1883 und im Jahre 1884 in jedem Monat bestimmt. Mittel aus allen Untersuchungen 0,324 Volum pro mille, Maximum 0,370, Minimum 0,280 p. m. Eine Berechnung auf die einzelnen Jahreszeiten ergiebt, dafs der Kohlensäuregehalt der Luft an dem genannten Orte nahezu konstant ist.

Das Ammoniak wurde im Jahre 1884 und im Jahre 1885 in jedem Monat bestimmt. 1 cbm Luft enthielt im Mittel: 1884: 0,0398 mg (Maximum 0,0701, Minimum 0,0208); 1885: 0,0431 mg (Maximum 0,0841, Minimum 0,0225); der Ammoniakgehalt ist also ein schwankender. Aufserdem wurde noch die Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen 1883, 1884 und 1885 in jedem Monat ein, resp. mehrmals bestimmt. Das Mittel betrug für 1 l Regenwasser 1883: 2,68 mg (Maximum 4,74, Minimum 1,07); 1884: im Mittel 2,33 mg (Maximum 4,14, Minimum 1,32), 1885: im Mittel im ersten Semester 1,98 mg. Endlich bestimmte der Vf. auch die Zahl der in der Luft enthaltenen entwicklungsfähigen Mikroorganismen nach dem Verfahren von HESSE. Er fand in den Sommermonaten Juli

bis September zwischen 7 und 15; in den Wintermonaten Oktober bis Dezember zwischen 3 und 11 entwicklungsfähige Keime in 10 l Luft. (Die chemische Beschaffenheit der Luft in Brandenburg a. H., Berlin 1886.)

W. Spring und **Ed. Bourgeois**, *Über die Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure.* Die meisten Oxydationsmittel wirken auf in Wasser gelöste schweflige Säure (SO_2) derart ein, daſs sie dieselbe in Schwefelsäure verwandeln; so verhält sich die Salpetersäure, die Halogene, die Suboxyde des Bariums, Calciums, Bleis etc. Andere Körper, besonders das Mangansuperoxyd, geben Dithionsäure. Allein hierbei bildet sich immer eine gewisse Menge Schwefelsäure. Dieses Faktum, welches zuerst von Gay-Lussac und Welter (1819) beobachtet wurde, ist seitdem zwar oft genug wiederholt worden, aber niemals Gegenstand einer genaueren Untersuchung gewesen. Der einzige Chemiker, welcher sich mit dem Gegenstand beschäftigte, ist Heeren (1826). Er zeigte, daſs die zufällige Gegenwart anderer Oxyde ohne Einfluſs auf die Menge der durch das Mangansuperoxyd gebildeten Schwefelsäure ist, ferner, daſs sich die wenigste Schwefelsäure bildet, wenn man das Superoxyd als feines Pulver und bei niederer Temperatur wirken läſst. Diese von Heeren beobachteten Thatsachen lösen die Frage in keiner Weise, ja sie enthalten sogar einen Widerspruch. Denn wenn eine hohe Temperatur die Bildung von Schwefelsäure begünstigt, so ist es schwer einzusehen, daſs die Wirkung von feingepulvertem Braunstein diese Bildung beeinträchtigen sollte, da die Reaktion unter diesen Umständen viel energischer ist und unter viel gröſserer Temperaturerhöhung stattfindet.

Die Vff. haben die Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst die Beobachtungen von Heeren in bezug auf den Einfluſs der Feinheit des Pulvers und der Temperatur geprüft. Eine erste Versuchsreihe wurde mit Mangansuperoxyd bei der konstanten Temperatur 21—22° ausgeführt, wobei man nur die Gröſse der Körner des Superoxyds abänderte.

1. Pyrolusit, zerstoſsen und zwischen zwei Sieben mit 19, resp. 26 Maschen per Quadratzentimeter abgesiebt, gab 60,98 p. c. H_2SO_4 von der gebildeten $H_2S_2O_6$.[1]

2. Sehr fein gepulverter Pyrolusit gab 80,00 p. c. H_2SO_4.

3. Mangansuperoxyd, dargestellt durch Oxydation von $Mn(OH)_2$ durch Chlorwasser und Trocknen bei 110° gab 120,5 p. c. H_2SO_4.

4. Mangansuperoxydhydrat, erhalten durch Reduktion einer Lösung von Kaliumpermanganat, löst sich auſserordentlich leicht in SO_2, wenn es nicht getrocknet ist, und giebt 909,09 p. c. H_2SO_4.

Man sieht, daſs dieses Resultat vollkommen dem von Heeren erhaltenen widerspricht, somit verschwindet der oben hervorgehobene Widerspruch: die Bildung der Dithionsäure ist um so geringer, je gröſser die Aktivität der Reaktion infolge der Feinheit der Körner des Superoxyds ist.

Eine zweite Versuchsreihe wurde zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur ausgeführt. Gleiche Mengen Pyrolusit in Körnern, wie beim Versuche Nr. 1 wurden in gleichen Volumen Wasser verteilt und ein gleichmäſsiger Strom schwefliger Säure gleiche Zeiten lang hindurchgeleitet. Man erhielt:

5. Bei 0—8° 42,92 p. c. H_2SO_4 von der Menge der gleichzeitig gebildeten $H_2S_2O_6$.

6. Bei 20—23° 60,97 p. c. H_2SO_4.

7. Bei 86—88° 322,60 p. c. H_2SO_4.

Man kann mit Hilfe dieser Zahlen eine Kurve zeichnen, deren Abscissen den Temperaturen und deren Ordinaten den relativen Mengen der Schwefelsäure entsprechen. Der Punkt, bei welchem diese Kurve die Abscissenaxe schneidet, würde der Temperatur entsprechen, bei welcher die Bildung der Schwefelsäure Null ist. Nun aber zeigt sich, daſs diese Kurve zu den logarithmischen gehört, d. h. daſs sie in bezug zur Abscissenaxe asymptotisch ist. Es existiert also keine Temperatur, bei welcher die Bildung der Schwefelsäure ganz aufhört. Überdies weist die Gestalt der Kurve darauf hin, daſs eine Dissociation innerhalb der wässerigen Lösung stattfindet. Hiernach lassen sich zwei Hypothesen über die Ursache der Bildung der Schwefelsäure aufstellen.

1. Die Schwefelsäure entsteht infolge einer Zersetzung der Dithionsäure unter dem Einfluſs der Wärme:

$$H_2S_2O_6 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_3.$$

2. Die schweflige Säure geht nach ihrer Lösung in Wasser und vor jeder Einwirkung des Mangansuperoxyds zum Teil in H_2SO_3 über und bleibt zum Teil als SO_2 gelöst. Das

---

[1] Nach H. Trey (**85.** 473) ist die Dithionsäure einbasisch und hat die Formel HSO_3. Die Vff. wenden die Formel $H_2S_2O_6$ nur an, um die Vergleichung mit H_2SO_4 zu erleichtern.

Hydrat H_2SO_3 würde dann in diesem Zustande bleiben, weil seiner Dissociationsspannung durch die Gegenwart einer hinreichenden Menge SO_2 das Gleichgewicht gehalten wird. Die Einwirkung des Mangansuperoxyds würde sich dann durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

$$2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2H_2O$$
$$SO_2 + MnO_2 = MnSO_4.$$

Mit einem Worte, die Dithionsäure würde durch Oxydation des Hydrates und die Schwefelsäure durch Oxydation des Anhydrids entstehen.

Nach der ersten Hypothese müſste die Energie der Zersetzung der gelösten Dithionsäure von derselben Ordnung sein, wie die Variation der Schwefelsäure bei den vorhergehenden Versuchen. Um dies zu prüfen, wurde eine fünfprozentige Lösung der Dithionsäure in geschlossenen Röhren 15, resp. 25 Minuten lang verschieden stark erhitzt. Folgendes sind die Resultate:

Temperatur	zersetzt in	
	15 Minuten	25 Minuten
91°	9,54 p. c.	13,73 p. c.
106°	34,15 „	46,37 „
114°	71,32 „	85,73 „

Konstruiert man mit Hilfe dieser Zahlen zwei Kurven, welche ausdrücken, wie die Zersetzung der Säure mit der Temperatur zunimmt, und von denen die eine sich auf die Zeit von 15 Minuten, die andere auf die Zeit von 25 Minuten bezieht, so erkennt man sofort, daſs die Zersetzung nicht mit derjenigen zu vergleichen ist, wie sie durch die Versuche, 5, 6 und 7 erzielt wurde; überdies ergiebt sich, daſs unabhängig von der Erhitzungsdauer die Temperaturaxe in demselben Punkt geschnitten wird, nämlich etwa bei 75°, hieraus ergiebt sich, daſs der Einfluſs der Temperatur unter 75° = Null ist; die erste Hypothese ist also zu verwerfen.

Die zweite Hypothese verlangt, daſs die Menge der gebildeten Schwefelsäure um so kleiner wird, je geringer die Menge der freien SO_2 im Wasser ist.

Um diese Schluſsfolgerung zu verifizieren, wurde eine Lösung von Natriumsulfit, welche auf 1 l Wasser 212 g $NaHSO_3$ enthielt, mit SO_2 übersättigt und mit Braunstein in groben Körnern und andererseits mit Mangansuperoxydhydrat behandelt. Man erhielt bei 18°:

Mit grobkörnigem Superoxyd 80,00 p. c. H_2SO_4 und mit Superoxydhydrat . . . 55,24 p. c.

Hierdurch ist die obige Schluſsfolgerung verifiziert; während man mit gelöster SO_2 909,09 p. c. Schwefelsäure erhielt, bildeten sich hier mit $NaHSO_3$ nur 55,24 p. c.; also etwa 16 mal weniger. Wenn andererseits mit dem grobkörnigen Superoxyd etwa mehr Schwefelsäure erhalten wurde als vorher, so rührt das daher, daſs die Reaktion langsamer war, und die Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt war.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn man an Stelle von MnO_2 Eisenoxyd oder Nickeloxyd anwendet.

Diese Resultate scheinen zu beweisen, daſs das Schwefligsäureanhydrid SO_2 mit Wasser eine sehr unbeständige Verbindung giebt, die sich nur in Berührung mit gelöstem SO_2 hält und durch MnO_2 in Dithionsäure umgewandelt wird, während das Anhydrid SO_2, welches als solches in Wasser gelöst ist, zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Wenn dem so ist, so könnten Körper wie Jod, welche unter gewöhnlichen Bedingungen weder mit schwefliger Säure noch mit Sulfiten Dithionsäure geben, doch vielleicht ihre Bildung veranlassen, wenn man sie unter Bedingungen wirken läſst, unter denen ihr Oxydationsvermögen sehr geschwächt ist. In der That erhielten Sokoloff und Malcevsky (**81.** 434) durch Einwirken einer schwachen Jodlösung in Jodkalium auf eine schwache Lösung von $NaHSO_3$ auſser Schwefelsäure auch Dithionsäure. Die Vff. sind aber bei Wiederholung dieses Versuchs nicht zu demselben Resultat gelangt. Sie haben ferner eine Lösung von $NaHSO_3$ über eine verdünnte Lösung von Jod in Chloroform bis zur vollständigen Reaktion stehen lassen, jedoch ohne Erfolg; es bildete sich immer nur H_2SO_4 und Sulfat. Es folgt hieraus, daſs die Natur des Oxydationsmittels unabhängig von seinem Oxydationsvermögen hierbei eine Rolle spielt. (Bull. Paris **45.** 151—56. 20. Juli.)

W. Spring und **Ad. Lecrenier**, *Über die relative Reaktionsfähigkeit der Haloidderivate des Schwefels.* (Bull. Paris **45.** 867—72.)

W. Ramsay und **Sydney Young**, *Über die Dampfspannung von Brom, Jod und Monochlorjod.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 453—62; C.-Bl. 1886. 355.)

H. Moissan, *Einwirkung des elektrischen Stromes auf wasserfreie Fluorwasserstoff-*

säure. Leitet man durch wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, nach den Angaben von FREMY und „mit allen Vorsichtsmaſsregeln" bereitet, in einem U-Rohre aus Platin einen Strom von 50 BUNSEN'schen Elementen, so erhält man bei —50° am negativen Pol Wasserstoff und am positiven ein Gas mit folgenden Eigenschaften:

Quecksilber wird vollständig absorbiert unter Bildung von hellgelbem Quecksilberfluorür; Wasser wird davon zersetzt unter Entwicklung von Ozon; Phosphor entzündet sich darin unter Bildung von Fluoriden; Schwefel erhitzt sich und schmilzt rasch, Kohlenstoff erleidet keine Wirkung. Geschmolzenes Chlorkalium wird in der Kälte unter Chlorentwicklung angegriffen, und krystallisiertes Silicium, mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure gewaschen, entzündet sich und verbrennt mit Glanz zu Fluorsilicium. Die Iridium-Platinelektrode, welche den positiven Pol bildet, wird stark angegriffen, während die negative Elektrode unberührt bleibt.

Der Vf. stellt über die Natur dieses Gases für jetzt keine Vermutung auf, wird aber seine Versuche fortsetzen. (C. r. **102.** 1543—44. [28.*] Juni.)

Guntz, *Fluoride der Metalloide.* Der Vf. ist durch thermochemische Betrachtungen zu dem Schlusse gelangt, daſs das Bleifluorid durch alle Metalloidchloride zersetzt werden müsse. Um diese Ansicht zu prüfen, lieſs er auf Bleifluorid Chlorkohlenstoff, Schwefelchlorür, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt in jedem Falle Bleichlorid und eine Fluorverbindung. Bei Anwendung von PCl_3 und PCl_3O_2 besitzen die entwickelten Gase die von MOISSAN angegebenen Eigenschaften. Mit Phosphoroxychlorid ist die Reaktion so regelmäſsig, daſs sie als eine bequeme Darstellungsweise des Phosphoroxyfluorids gelten kann. (C. r. **103.** 58. [5.*] Juli.)

A. Joly und **H. Dufet,** *Über Mononatriumorthophosphat und Mononatriumarseniat.* Nach MITSCHERLICH ist das Mononatriumorthophosphat, $NaO.2HO.PO_5 + 2HO$, dimorph, und eine der Formen ist isomorph mit dem entsprechenden Arseniat. Man kann aber beide Salze auch mit einem anderen Krystallwassergehalte erhalten. Eine konzentrierte Mononatriumphosphatlösung scheidet, wenn sie durch Erwärmen bis zu einem spezifischen Gewichte von etwas mehr als 1,5 konzentriert wird, beim Abkühlen oktaedrische Krystalle von der Formel $NaO.2HO.2HO.PO_5 + 4HO$ ab. Das entsprechende Arseniat erhält man, wenn man seine Lösung bis zu 1,7 eindampft. Beide Salze sind isomorph und krystallisieren im orthorhombischen Systeme. (C. r. **102.** 1391—94. [15.*] Juni.)

Guntz, *Einwirkung von Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen.* (C. r. **102.** 1472—74. [21*.] Juni.)

M. Petrovitsch, *Über die alkalische Reaktion von Brunnenwasser.* Unter Bezugnahme der Mitteilung von SCHWEISSINGER (**85.** 26) teilt der Vf. mit, daſs er im Laufe der letzten Jahre mehr als 100 Brunnenwässer aus der ungarischen Landschaft Batschka untersucht und bei allen ohne Ausnahme die alkalische Reaktion mit zwei bis drei Tropfen Rosolsäure gefunden hat. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 200.)

H. Grandeau, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfat auf metallische Phosphate bei hoher Temperatur.* (Ann. Chem. Phys. [6.] **8.** 193—233; C.-Bl. 1885. 421.)

H. Dufet, *Über die Krystallform des pyrophosphorsauren und hypophosphorsauren Natrons.* (C. r. **102.** 1327—29. [7.*] Juni.)

V. H. Veley, *Über einige Schwefelverbindungen des Bariums.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 369—80; C.-Bl. 1886. 359.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über die der Yttererde ehedem zugeschriebene Fluoreszenz.* (C. r. **102.** 1536—39. [28.*] Juni.)

Lecoq de Boisbaudran, *Identität des Ursprunges der Fluoreszenz Zβ durch Umkehrung und der von Crookes im Vakuum erhaltenen Banden.* (C. r. **103.** 113—17. [12.*] Juli.)

Samuel Rideal, *Einwirkung von Ammoniak auf Chromyldichlorid.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 367—69; C.-Bl. 1886. 359.)

G. Fousserau, *Über die Zersetzung des Ferrichlorids durch Wasser.* Der Vf. hat sich früher der Bestimmung des elektrischen Widerstands bedient, um die Natur und die Mengen der in Wasser und Alkohol gelösten Substanzen zu bestimmen. Dieselbe Methode kann dazu dienen, um die progressiven Änderungen in Lösungen nachzuweisen, welche durch den Einfluſs des Lösungsmittels bewirkt werden. In diesem Sinne hat er eine Untersuchung über das Eisenchlorid begonnen. Die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser ist schon durch die Untersuchungen von DEBRAY, TICHBORNE, BERTHELOT, G. WIEDEMANN etc. gezeigt worden. Zwei durchaus verschiedene Reaktionen können hier Platz greifen. Einerseits trennt sich die Säure von der Base und führt durch einen

umkehrbaren Prozeſs zur Entstehung von wasserhaltigen löslichen Produkten, deren Bildung sich durch eine Rotfärbung der Flüssigkeit kund giebt. Andererseits kann ein Teil des abgeschiedenen Oxyds oder Oxychlorids eine molekulare Modifikation erleiden und sich als unlösliches Oxyd abscheiden. Dieser letztere, nicht umkehrbare Prozeſs kann vermieden werden, wenn man, wie es der Vf. bei seinen Versuchen gethan hat, mit sehr verdünnten Flüssigkeiten arbeitet. Die Konzentrationen, welche er anwendet, variierten zwischen $^1/_{580}$ und $^1/_{33000}$ Gewichtsteile.

Der Gang der Versuche bestand darin, den Widerstand jeder Lösung sofort nach ihrer Darstellung zu bestimmen. Man teilte dann die Flüssigkeit in verschiedene Teile, von denen der eine bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, während die anderen in geschlossenen Gefäſsen auf 100° oder auf mittlere Temperaturen erwärmt wurden. Von den letzteren wurden einzelne Proben rasch abgekühlt und deren Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. Hierauf wurden alle diese Messungen durch Rechnung auf ein und dieselbe Temperatur reduziert. Folgende Resultate wurden erhalten:

1. Bei 100° erleidet das Salz eine sehr rasche Veränderung, sein Widerstand nimmt ab, wie sich voraussehen läſst, weil durch die Zersetzung des Salzes auſser dem löslichen Oxyd Chlorwasserstoffsäure frei wird, welche den Strom besser leitet, als äquivalente Mengen der Chloride. Der Widerstand erreicht bald eine Grenze, welche bei längerer Erhitzung unveränderlich bleibt. Dieser Grenzwiderstand beträgt $^1/_{2,74}$ des ursprünglichen für eine Konzentration von $^1/_{580}$.

2. Wenn die auf 100° erwärmte Flüssigkeit abgekühlt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, so erleidet sie die umgekehrte Umwandlung und nimmt allmählich ihren ursprünglichen Zustand wieder an. Der Widerstand wächst und strebt gegen einen gewissen Grenzwert.

3. Auch bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der Widerstand der ursprünglichen Lösung, doch langsamer und weniger vollständig als bei 100°. Das nicht erhitzte Salz, dessen Widerstand abnimmt, und das abgekühlte Salz, dessen Widerstand zunimmt, streben gegen eine gemeinsame Grenze, welcher sie sich in umgekehrtem Sinne ununterbrochen nähern. Ihr Widerstand nimmt von neuem ab, sobald man sie abermals auf 100° erhitzt.

4. Mischt man bekannte Gewichte der durch Erwärmen auf 100° veränderten und der ursprünglichen nicht veränderten Flüssigkeit, so erhält man Gemenge, von denen man den Veränderungskoeffizienten K oder, was dasselbe ist, die Menge der in der Gewichtseinheit der Gesamtmischung enthaltenen veränderten Flüssigkeit kennt. Die Bestimmung des Widerstandes solcher Gemenge unmittelbar nach ihrer Herstellung giebt demnach die Möglichkeit, eine Relation zwischen der Leitungsfähigkeit C und dem Veränderungskoeffizienten K aufzustellen. Wenn Proportionalität zwischen der Veränderung und der Variation der Leitungsfähigkeit besteht, so ist diese Relation:

$$K = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \alpha,$$

wo C_0 und C_1 die Leitungsfähigkeiten der ursprünglichen und der vollständig modifizierten Flüssigkeit sind.

Diese Relation, welche der Wirklichkeit sehr nahe kommt, ist doch nicht in aller Schärfe richtig. Der Wert von K kann durch einen Ausdruck von der Form:

$$K = \alpha [1 + A (1 - \alpha)]$$

dargestellt werden, in welchem A durch den Versuch bestimmt ist. Dieser Koeffizient ist immer sehr klein und kann für auſserordentlich verdünnte Lösungen vernachlässigt werden. Man findet auf diese Weise, daſs der Gleichgewichtszustand, gegen welchen die Lösungen bei etwa 15° streben, einer um so weiter fortgeschrittenen Veränderung entspricht, je schwächer die Konzentration ist. Den Konzentrationen von $^1/_{1469}$ und $^1/_{33260}$ entsprechen nahezu die Grenzen 0,72 und 0,98.

5. Die Änderung der ursprünglichen Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur geht um so rascher von statten, je geringer die Konzentration ist. Bei der Verdünnung $^1/_{33260}$ erreicht die Veränderung schon nach 14 Minuten 0,25. Bei der Verdünnung $^1/_{1469}$ muſs man ungefähr 16 Tage warten, um dasselbe Resultat zu erhalten. Dagegen beschleunigt sich die Reaktion in der modifizierten Flüssigkeit auf ihren ursprünglichen Zustand umsomehr, je stärker die Konzentration ist.

6. Die Modifikationen in dem einen wie in dem anderen Sinne werden um so mehr beschleunigt, je höher die Temperaturen sind, bei denen die Lösungen aufbewahrt werden. Die Grenze der Veränderung steigt nahezu bis zur Einheit von einer Temperatur aus, welche um so niedriger liegt, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

7. Da eines der Zersetzungsprodukte Chlorwasserstoff ist, so läſst sich erwarten, daſs

durch Zusatz dieser Säure die Gleichgewichtsbedingungen eine Änderung erleiden. In der That hat der Vf. gefunden, daſs ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure mit einer auf den Gleichgewichtszustand gebrachten Lösung Widerstände zeigt, welche mit der Zeit wachsen. Es findet also ein Übergang auf den ursprünglichen Zustand und die Herstellung eines neuen Gleichgewichts statt. (C. r. **103**. 42—45. [5.*] Juli.)

Athanasesco, *Untersuchung über einige krystallisierte basische Sulfate des Eisens, Nickels, Urans, Kobalts, Quecksilbers und Wismuts.* (C. r. **103**. 271—72. [26.*] Juli.

Eug. Prost, *Beitrag zur Geschichte der Platinsalze.* Platinnitrat, $Pt(NO_3)_2.3PtO_2.5H_2O$; Platinhydrate, $PtO_2.3H_2O$ und $Pt_3O_4.9H_2O$; Platinperchlorat, $Pt_8ClO_9.15H_2O$; Platinsulfat, $Pt(SO_4)(OH)_2 4Pt(OH)_4.3H_2O$; Amoniumplatinsulfat, $2(NH_4)_2SO_4.Pt_3(SO_4)_3.25H_2O$; Rubidiumplatinsulfat, $Pt_6Rb_6(SO_4)_4.17H_2O$; Kaliumplatinsulfate, $3K_2SO_4.Pt_{10}.O_{10}(SO_4)_2.34H_2O$ und $5K_2SO_4.Pt_{18}.O_{22}(SO_4)34H_2O$. (Bull. Paris **46**. 156—60. 20. Juli.)

Spencer B. Newbury, *Über das sogenannte Silberchlorür.* Im vorigen Jahre (**85**. 655) hat der Vf. eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Lösungsmitteln auf Silber, welches dem Lichte ausgesetzt war, veröffentlicht und daraus den Schluſs gezogen, daſs das Schwarzwerden des Chlorsilbers im Lichte nicht durch die Bildung von Silberchlorür, sondern durch die Abscheidung von metallischem Silber verursacht wird. Dies wurde unter anderem dadurch bewiesen, daſs, wenn man geschwärztes Chlorsilber mit einer konzentrierten Lösung von Chlornatrium behandelte, alles unveränderte Chlorsilber gelöst wird, und zuletzt fein verteiltes metallisches Silber zurückbleibt.

Die Existenz eines Silberchlorürs Ag_2Cl wird allgemein angenommen. Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Litteratur über diesen Gegenstand hat seinerzeit v. Bibra (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 39) gegeben. Es sind namentlich drei Methoden, durch welche das sogenannte Silberchlorür dargestellt werden soll, nämlich:

1. nach Cavallier, durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid.
2. Nach Wetzlar durch Einwirkung von Eisen- oder Kupferchlorid auf metallisches Silber und
3. nach Wöhler durch Einwirkung von Salzsäure auf Silberoxydul oder dessen Salze.

Zu letzterem Zwecke stellte Wöhler citronensaures Silberoxydul (Silbersubcitrat) durch Erhitzen von citronensaurem Silberoxyd auf 100° in einem Strom von Wasserstoff dar; er hebt ausdrücklich hervor, daſs die Existenz dieses Subcitrates nicht bewiesen ist, da eine Mischung von metallischem Silber mit unzersetztem Citrat sich ebenso verhalten würde. Durch Behandlung des Silberchlorids mit Kali und Salzsäure erhielt Wöhler Silberoxydul, resp. Silberchlorür. Es scheinen keine Versuche gemacht worden zu sein, diese Substanzen frei von etwaigen Beimischungen darzustellen. v. Bibra stellte das sogenannte Silberchlorür nach den drei angegebenen Methoden dar und kam zu dem Ergebnis, daſs man nach (1) wirkliches Silberchlorür, nach (2) eine Mischung von Silber und Silberchlorid und nach (3) ebenfalls Silberchlorür erhält. Im letzteren Falle nimmt v. Bibra an, daſs die Reaktion vollendet ist, wenn das Gewicht des Silbercitrats nach 6—7 stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom konstant bleibt. Wird das Produkt mit Wasser gewaschen, um die freie Citronensäure zu entfernen, und mit Salzsäure behandelt, so soll das Produkt reines Silberchlorür von der Formel Ag_4Cl_8 sein. Der Vf. hat über diesen Gegenstand folgende Versuche ausgeführt:

1. Zuerst wurde die Methode von Cavallier geprüft. Ein Strom von trocknem Chlor wurde in eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid geleitet. Allmählich bildete sich ein grauer Niederschlag, welcher, nachdem die Lösung stark ammoniakalisch gemacht war, aus fein verteiltem Silber bestand, welches vollkommen löslich in Salpetersäure war. War die Lösung nahezu mit Chlor gesättigt worden, so scheidet sich ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber nach wechselnden Verhältnissen ab, welches beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand von grauem, metallischem Silber lieſs. Hieraus schlieſst der Vf., daſs bei dieser Reaktion kein Silberchlorür gebildet wird. Dies darf nicht überraschen, da alle Autoren übereinstimmend angeben, daſs das hypothetische Silberchlorür durch Ammoniak in Silberchlorid und metallisches Silber zersetzt wird. Die Bildung des Chlorürs in einer stark ammoniakalischen Lösung darf deshalb nicht erwartet werden. Die Fällung einer kleinen Menge von metallischem Silber rührt vielleicht von Verunreinigungen des Chlors her, welche eine reduzierende Wirkung ausüben.

2. Fein verteiltes Silber wurde mit einer kalten zwanzigprozentigen Lösung von Kupferchlorid behandelt. Hierbei entstand sofort Kupferchlorür, welches sich aber auf Zusatz eines gröſseren Überschusses von Kupferchlorid wieder löste und nur weiſses Silberchlorid zurücklieſs. Wurden einige Tropfen Zinnchlorürlösung zu einer Lösung von Silbernitrat gesetzt, so entstand ein Niederschlag, welcher zuerst weiſs und beim Um-

rühren schwarz wurde. Die Analyse zeigte einen Gehalt von Chlor und Silber in wechselnden Mengen. Wurde das Zinnchlorür im Überschufs zugesetzt, so entstand ein weifser Niederschlag von Silberchlorid. und zugleich bildete sich eine Zinnverbindung, wahrscheinlich Zinnoxychlorid; wird umgekehrt eine verdünnte Lösung von Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung von Zinnchlorür gesetzt, bis ein schwarzer Niederschlag zu entstehen beginnt, letzterer dann abfiltriert und das Filtrat mit einer neuen Menge von Silbernitrat versetzt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag. Dieser besteht aus metallischem Silber. Es ist unzweifelhaft, dafs das Stannonitrat, welches bei dieser Reaktion gebildet wird, das Silber reduziert, nachdem alles Chlor gefällt ist, und dafs also kein Silberchlorür gebildet wird.

3. Der Vf. hat zahlreiche Versuche ausgeführt, um citronensaures Silberoxydul durch Erhitzen des Oxydsalzes auf 100° im Wasserstoffstrom genau nach den Vorschriften von Wöhler und v. Bibra zu erhalten. Der Wasserstoff wurde durch eine rotglühende Röhre geleitet und mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet; das Silbernitrat war ebenfalls zuvor im Vakuum sorgfältig getrocknet worden. Trotzdem war es unmöglich, ein Produkt von konstantem Gewicht oder konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Wasser wurde fortwährend gebildet, und das Gewicht nahm kontinuierlich ab, und zwar mehr oder weniger rasch, je nach der Schnelligkeit, mit welcher der Wasserstoff übergeleitet wurde. Das Silbernitrat ging bei einem mäfsig schnellen Wasserstoffstrom nach etwa zwei Stunden in ein schwarzes Pulver über und hatte dann etwa 2 p. c. an Gewicht verloren. Setzte man die Einwirkung mehrere Stunden lang fort, so schmolz die Masse teilweise, bekam einen metallischen Glanz und hatte etwa 6 p. c. an Gewicht verloren. Wurde dieses Produkt mit Wasser behandelt, so erhielt man eine Lösung, welche im durchgehenden Lichte rot, im auffallenden Lichte grau und trübe erschien. Der Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die rote Farbe durch sehr fein verteiltes metallisches Silber bewirkt wird. Salzsäure giebt in dieser Lösung einen rötlichen Niederschlag, welcher nach der Analyse aus Silberchlorid mit geringen Beimengungen von freiem Silber besteht. Hieraus folgt, dafs, selbst wenn die Einwirkung des Wasserstoffs mehrere Stunden lang dauert, doch noch eine grofse Menge von unzersetztem Citrat vorhanden ist. Der Vf. hat mehrere Versuche gemacht, die Bestandteile dieser schwarzen Substanz durch Lösen im Wasser zu trennen, jedoch vergebens, weil die rote Lösung nicht klar war und bei der Behandlung mit Salzsäure immer nur Silberchlorid und Spuren von Silber gab. Hiernach mufs die Angabe der Lehrbücher, dafs das citronensaure Silberoxydul sich im Wasser mit roter Farbe löst, als inkorrekt bezeichnet werden.

Behandelt man das schwarze Pulver direkt mit Salzsäure, so erhält man einen dicken braunen Niederschlag, welcher aus Silber und Silberchlorid in wechselnden Mengen besteht, je nach der Dauer der Einwirkung des Wasserstoffs. Die Substanz wurde durch Extraktion des Silberchlorids mit Ammoniak analysiert und der Rückstand von metallischem Silber gewogen. Die Formel Ag_4Cl_3 verlangt 81,8 AgCl und 18,2 Ag; die Formel Ag_2Cl verlangt 57,1 AgCl und 42,9 Ag. Gefunden wurden je nach der Länge der Einwirkung verschiedene Mengen von metallischem Silber, in einigen Fällen bis zu 60 p. c.

Die Substanzen, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf das reduzierte Citrat entstehen, wurden mit einer kalten Lösung von Chlornatrium behandelt. In jedem Falle löste sich Silberchlorid, und ein Rückstand von metallischem Silber blieb zurück. Nach Wöhler erhält man bei Anwendung von Ammoniumchlorid dasselbe Resultat. Es ist deshalb klar, dafs das Silberchlorür, wenn es existiert, so unbeständig ist, dafs es schon durch die gewöhnlichen Lösungsmittel in Silberchlorid zersetzt wird. (Chem. N. **54.** 57—58.)

J. D. Van der Plaats, *Über das Gewicht und die Spannung des bei der umgebenden Temperatur gesättigten Quecksilberdampfes.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5.** 149—82.)

A. Saglier, *Über ein neues Kupferammoniumjodid.* Ein solches wird erhalten, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Cuprihydrat mit einer alkoholischen Lösung von Jod mischt und die Flüssigkeit samt dem darin entstandenen braunen Niederschlage von Jodstickstoff erhitzt. Der Niederschlag löst sich bald (in der Kälte langsamer), und nach einstündigem Verweilen im Wasserbade wird die Farbe der Lösung dauernd grün. Bei fortgesetztem Erhitzen scheidet sich ein Niederschlag von sehr glänzenden grünen Krystallnadeln ab, dessen empirische Zusammensetzung durch die Formel $2NH_3.Cu_3J_2$, ausgedrückt wird. Man kann die Verbindung als ein Zwischenglied zwischen dem Cuproammoniumjodid, $2NH_3.Cu_2J$, und Cupriammoniumjodid, $2NH_3.CuJ.HO$, betrachten und ihm die Formel $2NH_3.Cu_2J.CuJ$ geben.

Auf ähnlichem Wege lassen sich alle bis jetzt bekannten Ammoniumjodide des Kupfers darstellen. (C. r. **102.** 1552—55. [28.*] Juni.)

H. Lescoeurs, *Über die Dissociation der Hydrate des Kupfersulfats.* (C. r. **102.** 1466 bis 1469. [21.*] Juni.)

Lecoq de Boisbaudran, *Über das Atomgewicht und Spektrum des Germaniums.* (C. r. **102.** 1291—95. [7.*] Juni.)

A. Ditte, *Einwirkung der Vanadinsäure auf alkalische Haloidsalze* (vergl. S. 468). Der Vf. liefs Vanadinsäure, VO_5, auf Jodkalium, Bromkalium, Chlorkalium und Cyankalium einwirken und erhielt folgende Reaktionen:

$$5VO_5 + 4KJ = 2[2VO_4.KO] + VO_5 2KO + 4J$$
$$3VO_5 + 2JK = 2VO_4.KO + VO_5KO + 2J$$
$$3VO_5 + 2KBr = 2VO_4.KO + VO_5KO + 2Br$$
$$6VO_5 + KC_2N = 5VO_4 + VO_5.KO + 2CO_2 + N$$
$$5VO_5 + KC_2N = 3VO_4 + 2VO_4.KO + C_2O_4 + N$$
$$5VO_5 + 2KC_2N = 4CO_2 + 5VO_3 + 2KO + N.$$

Die Haloidsalze des Natriums und Ammoniums wirken ganz analog, nicht aber die Fluoride, die den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden werden. (C. r. **103.** 55—58. [5.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

J. William James, *Derivate des Taurins.* Der Vf. berichtet über Versuche zur Bestimmung der Konstitution des von ihm früher beschriebenen Trimethyltaurins. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure tritt keine Reaktion ein. Da alle Verbindungen, welche Methoxyl enthalten, bei dieser Behandlung Methyljodid geben, so ist die Formel $N(CH_3)_2.C_2H_4.SO_2OCH_3$ ausgeschlossen. Trimethyltaurin wird leicht durch Kochen mit Alkali zersetzt, wobei Trimethylamin und Isäthionat entstehen; Cyanamid verbindet sich nicht damit, deshalb mufs angenommen werden, dafs es in seiner Konstitution sowohl vom Taurin, als auch von den Mono- und Dialkyltaurinen verschieden ist, welche durch Alkalien nicht zersetzt werden, aber mit Cyanamid krystallinische Verbindungen geben. Der Vf. sieht deshalb nur die Trialkyltaurine als analog mit dem Betaïn an:

Taurin	Monalkyltaurin	Dialkyltaurin	Trialkyltaurin.
$C_2H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2.OH\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}NHR'\\SO_2.OH\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}NR'_2\\SO_2.OH\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}NR'_3\\SO_2.O\end{cases}$

Schliefslich wird eine Beschreibung eines Imids von der Formel $C_2H_4\begin{Bmatrix}NH\\SO_2\end{Bmatrix}$ gegeben, welches durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf eine ätherische Lösung von β-Chloräthansulfonchlorid, $Cl.C_2H_4.SO_2Cl$, entsteht. Es ist ein aufserordentlich beständiger Körper, welcher durch Alkalien nicht zersetzt wird; der Imidwasserstoff kann durch Metalle ersetzt werden. (Chem. N. **53.** 284. 11. [3.] Juni; Journ. Chem. Soc. **49.** 486 bis 493. Juli.)

A. Bauer und **K. Hazura,** *Untersuchungen über die Hanfölsäure.* Die Hanfölsäure gehört zu den Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ und hat die Zusammensetzung wie die Leinölsäure, nämlich $C_{18}H_{28}O_2$. Bei der Oxydation mit Kaliumhypermanganat entstehen Produkte, unter welchen sich solche befinden, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, und deren weiteres Studium einen näheren Einblick in die Konstitution der Hanfölsäure verspricht; aufserdem eine Säure, welche die Vff. vorläufig *Sativinsäure* nennen, $C_{32}H_{82}O_{11}$.

Das Verhalten der Hanfölsäure zu schmelzendem Kali gestattet jetzt schon, wenn auch mit allem Vorbehalt, eine Ansicht über die Konstitution der Hanfölsäure auszusprechen. Bei dieser Behandlung bildet die Hanfölsäure als Hauptprodukt Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, dann Ameisensäure und Essigsäure, und da wohl angenommen werden darf, dafs die Spaltung aller Wahrscheinlichkeit nach an jener Stelle stattfindet, an welcher die mehrfache Bindung vorhanden ist, und vor allem an zwei doppelte Bindungen zu denken ist, so dürfte unter den möglichen Formeln die folgende: $C_{14}H_{26}O_2$ $C\!=\!CH_2$ zulässig erscheinen.

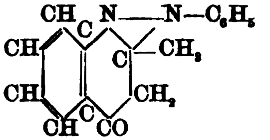
Zur Rechtfertigung dieser Auffassung wird darauf hingewiesen, dafs nach den bisher vorliegenden Untersuchungen fast alle Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ beim Schmelzen mit Kalihydrat in zwei einbasische Fettsäuren zerfallen.

So bildet die Crotonsäure zwei Moleküle Essigsäure. Die Angelikasäure und die Tiglinsäure geben Essigsäure und Propionsäure, die Brenzterebinsäure Essigsäure und Isobuttersäure, die Undecylensäure Essigsäure und Nonylsäure, die Ölsäure Essigsäure und Palmitinsäure, die Erucasäure Essigsäure und Arachinsäure. Nur die Campholsäure scheint eine Ausnahme zu bilden, da beim Verschmelzen derselben mit Ätzkali keine Caprylsäure auftritt.

Von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, die für den vorliegenden Fall die entscheidenden sind, wurden ebenfalls schon einige auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali studiert und gefunden, daſs die Undecolsäure, Önanthsäure, ferner die Stearolsäure bei niederer Temperatur Hypogäsäure bildet, bei höherer Temperatur entsteht Myristinsäure. Pentinsäure giebt Ameisensäure und Buttersäure; Hexinsäure Ameisensäure und Valeriansäure; Heptinsäure Ameisensäure und Capronsäure. (Monatsh. 7. 216—29. 13. Mai. Wien.)

Hugo v. Perger, *Über die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäurenester auf Hydrazoverbindungen.* Im ersteren Falle entsteht eine einsäurige Base, $C_{16}H_{14}N_2O$, welche als

Az-Phenyl-Py 1-Methyl- 3 Oxychinizin =



zu bezeichnen ist.

Im zweiten Falle, d. h. bei Einwirkung von Hydrazobenzol auf Acetondicarbonsäureäthyläther werden nach gehöriger Reinigung Krystallnadeln erhalten, welche dem obigen mit Acetessigäther erhaltenen Produkte in ihren Eigenschaften ganz gleichen.

Genau so, wie also das Methyloxychinizin aus Phenylhydrazin und Acetessigäther nach der Angabe von L. Knorr sich bildet, wie nach der Patentschrift der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, aus Phenylhydrazin und Acetondicarbonsäureäthyläther erst der Äthyläther der Methyloxychinizincarbonsäure entsteht, welcher durch Verseifung in das Natronsalz dieser Säure umgewandelt und durch Abspaltung von Kohlensäure in das Methyloxychinizin übergeführt wird; ebenso läſst sich aus Hydrazobenzol und Acetessigäther das dem Antipyrin homologe Phenylmethyloxychinizin erzeugen, welches auch bei Einwirkung von Acetondicarbonsäureäther auf Hydrazobenzol unter gleichen Reaktionsbedingungen sich bildet, die für das Methyloxychinizin maſsgebend sind.

Die aus diesen Versuchen sich ergebenden Resultate lassen erwarten, daſs es gelingen werde, aus Derivaten und Homologen des Hydrazobenzols durch Kondensation mit Acetessigäther, Acetondicarbonsäureester etc. zu einer Reihe von Abkömmlingen des Chinizins zu gelangen. (Monatsh. f. Chem. 7. 191—97. [6.] Mai. Reichenberg.)

Alexander Kollrepp, *Über Derivate der gechlorten p-Nitrophenole.* o-Chlorparaamidophenol (dessen Sulfat, Oxalat und Tartrat); Dichlorparanitrophenol (dessen K-, Cd-, Cu-Salz); Dichlorparaamidophenol (dessen Bromhydrat, Oxalat, Nitrat). Versuche zur Darstellung des Trichlorphenols. Chlorchinone (Mono- und Di-). Chinonchlorimide. Amidophenolsulfonsäure; Chloramidophenolsulfonsäure (Cu-, Zn-, Ni-Salz). Einwirkung von saurem schwefligsauren Natron auf Dichlorchinonchlorimid. Chlordiazophenolsulfonsäure (deren Ag- und Ba-Salz). p-Diazochlorbromphenol (Chlorhydrat, Platindoppelchlorid). (Lieb. Ann. **234**. 1—34. Juli. Halle.)

R. Meldola und **F. W. Streatfeild,** *Zur Bestimmung der Konstitution von Azo-, Diazo- und analogen Verbindungen.* Die Methode besteht darin, den Wasserstoff einer solchen Verbindung durch Alkoholradikale zu substituieren und diese dann durch Erhitzung mit Säuren oder durch vollständige Reduktion zu zersetzen. Die Verbindung, an welcher dies gezeigt wird, ist das *p-Dinitrodiazoamidobenzol,* erhalten durch Behandlung von in Salzsäure gelöstem p-Nitranilin mit der nötigen Menge Natriumnitrit. Die Formel desselben ist die einer wahren Diazoamidoazoverbindung:

$$NO_2—C_6H_4—N_2—NH—C_6H_4—NO_2.$$

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht nur p-Phenylendiamin. Dieses ist eine stark saure Substanz, da H in der Gruppe —N_2—NH— durch Metall unter Bildung von krystallinischen Salzen ersetzt werden kann. Es ist bei Gegenwart von Alkalien sehr beständig, wird aber beim Erhitzen mit Säuren zersetzt. Es unterscheidet sich aber von den Diazoamidoverbindungen dadurch, daſs es bei der Zersetzung durch Säuren kein Phenol giebt. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es p-Nitranilin und eine teerige Substanz, und mit Salzsäure p-Nitranilin und p-Nitrochlorbenzol:

$$NO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.NO_2 + HCl = N_2 + NO_2.C_6H_4Cl + NO_2.C_6H_4.NH_2.$$

Durch Einwirkung von Äthyljodid auf das Natriumsalz entsteht das Äthylderivat:

$$NO_2.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5)C_6H_4.NO_2.$$

Die Originalsubstanz bildet kleine, gelbe, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das Äthylderivat schmilzt bei 191—192°.

Das letztere bildet keine Salze. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure in Äthylparanitranilin und harzige Produkte, und durch Salzsäure in p-Nitrochlorbenzol und Äthylparanitranilin zersetzt. Das Äthylparanitranilin bildet ein Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt 119,5°, welches in der Abhandlung näher beschrieben ist. Die Vff. führen aus, daſs die Zersetzung des Äthylderivates in Äthylnitranilin und Nitrochlorbenzol entscheidend für die Konstitutionsformeln:

$$NO_2.C_6H_4.N{-}N.C_6H_4.NO_2 \;(\text{N–N} \vee NH); \quad NO_2.C_6H_4.N{-}N.C_6H_4.NO_2 \;(\text{N–N} \vee N(C_2H_5))$$

der Originalsubstanz, resp. des Äthylderivates ist. Die Vff. werden ihre Untersuchungen auf Diazo-, Azo- und Oxyazoverbindungen ausdehnen. (Chem. N. **53.** 309. 25. [17.] Juni, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 624—32. August.)

Otto N. Witt, *Untersuchungen über einige zu mikroskopischen Zwecken verwandte Harze. I. Über den Schellack.* Sieht man von dem Farbstoffgehalt des Schellacks ab, so besteht sowohl der gebleichte als ungebleichte Schellack aus Wachs, Harz und Lackstoff. Das Schellackharz besitzt für den Mikroskopiker allein Wert; zur Isolierung des Harzes benutzt man den gebleichten Schellack des Handels und verfährt folgendermaſsen. Man laugt das feinst gepulverte Material in der Kälte mit Petroleumbenzin aus, bis ein Teil der Lösung auf einem Uhrglase verdampft keinen Rückstand von Wachs mehr hinterläſst; das von Wachs befreite Pulver wird auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Dann wird dasselbe zur Gewinnung des Harzes mit Alkohol ausgelaugt; letzterer muſs in groſsem Überschusse angewendet werden. Handelt es sich um die Gewinnung ganz reinen Harzes, dann empfiehlt es sich, die erhaltene verdünnte alkoholische Lösung wochen- oder monatelang an einem kühlen Orte stehen zu lassen; dabei scheidet sich eine geringe Menge in Lösung gegangenen Lackstoffes pulverig ab. Die Lösung wird filtriert und durch Destillation auf die nötige Konzentration gebracht. Wenn aber ein geringer Gehalt an Lackstoff gleichgültig ist, wie z. B. bei der Bereitung eines von Cedernöl ganz unangreifbaren Verschluſslackes, so kann die Konzentration sofort vorgenommen werden. Isobutylalkoholische Schellacklösungen sind als Fixiermaterial bei mikroskopischen Präparaten besonders zu empfehlen, weil dieselben ohne Streifenbildung ruhig verdampfen und auch weit geringere Neigung zum Auslaufen zeigen.

II. Über den Storax. Der feste Storax wird mit etwa seinem fünffachen Gewicht Steinkohlenteerbenzol gelöst und dann langsam unter Umrühren mit Petroleumbenzin versetzt. Dabei fällt zuerst das Harz als schwarzbraungefärbte Masse aus. Man unterbricht den Zusatz von Petroleumbenzin, sobald die Flüssigkeit rheinweinfarbig geworden ist, läſst ruhig stehen, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt ein Körper, welcher als Einschluſsmittel tadellos ist. Vf. schlägt für dieses Medium den Namen „*Styresin*“ vor, welches in Terpentinöl gelöst genau so wie Canadabalsam behandelt wird. Der Grund der freiwilligen Erhärtung des Storaxes beim jahrzehntelangen Stehen liegt im Verhalten des reinen Zimmtsäureäthyläthers, welcher sich polymerisiert und dabei hart wird. (Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3.** 196—206. Charlottenburg.)

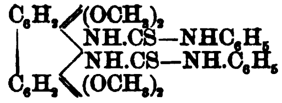
A. Weiss, *Über die Fluoreszenz der Pilzfarbstoffe.* Vf. untersuchte alkoholische Extrakte von Pilzen auf ihre Fluoreszenz vermittels des durchfallenden Strahlenkegels. Alle fluoreszierten mehr oder weniger, der Fluoreszenzkegel erscheint entweder grün (gelb- oder braungefärbte Pilze) oder blau (rot- oder violettgefärbte). Ausnahmen sind: ockergelber Farbstoff einiger Agaricinen fluoresziert himmelblau, roter Farbstoff des Hutes von Ammanita muscaria grün. Das Spektrum des blau fluoreszierenden Farbstoffes von Russulaarten zeigt ein breites, äuſserst charakteristisches, schwarzes Absorptionsband im Gelbgrün, ein schwaches zwischen den Linien E und F, eine Totalabsorption des Violett bis Linie G. Das Band im Gelbgrün stimmt in der Lage mit dem Bande, welches das Spektrum eines lebenden roten Päoniablattes dort auch zeigt, überein, desgleichen mit dem des blauen Farbstoffes mancher Campanulaarten, der mit Schwefelsäure behandelt wurde. Je intensiver die Färbung des Extraktes ist, desto mehr schreitet die Absorption nach dem Rot hin vor, so daſs bei sehr dicker Flüssigkeitsschicht auch das ganze Grün und Gelb ausgelöscht erscheinen. Die Absorptionen im Violett sind ähnlich den gleichen Absorptionen der roten, blauen und violetten Blütenfarbstoffe der Phanerogamen. Die grünfluoreszierenden Pilzfarbstoffe zeigen ein mattes Absorptionsband zwischen E und F

und eine breite Absorption des violetten Spektrumteiles, bisweilen ist sogar das ganze Spektralende bis b ausgelöscht. (Sitzber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. 9[illegible]. Abtlg. 1. 446; Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3.** 278—79.)

Arthur Baessler, *Das Hydrochinon und seine Derivate.* Als Ausgangspunkt für die Untersuchung diente das Mononitrodimethylhydrochinon, welches durch Reduktion mittels Natriumamalgams in Amidodimethylhydrochinon übergeführt wurde. Diese in essigsaurer Lösung vorzunehmende Reduktion eignet sich besser, als die von Mühlhäuser (**81.** 457) vorgeschlagene mittels Zinn und Salzsäure. Neben der Amidoverbindung bildet sich noch etwas Azodimethylhydrochinon neben geringen Mengen Hydrazodimethylhydrochinon. Das *Amidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(NH_2)<^{OCH_3}_{OCH_3}$, schmilzt bei 81—82°, das Chlorid krystallisiert in weißen Nadeln, welche an der Luft verwittern, und das Platindoppelsalz fällt als brauner Niederschlag aus, der sich leicht zersetzt. Eisenchlorid scheidet aus der wässerigen Lösung der Base beim Erwärmen grünliche Blättchen von starkem Metallglanz ab, welche sich in Wasser mit roter Farbe lösen. In Salzsäure gelöst, fallen sie durch Kalihydrat als schwarze Flocken aus; Silberlösung wird reduziert und giebt einen Silberspiegel. Amidodimethylhydrochinon löst sich in Essigsäureanhydrid unter heftiger Reaktion auf; es bildet sich *Acetamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH.COCH_3$, welches silberglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 91° vorstellt. *Nitroacetamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2NH.COCH_3$, entsteht beim Versetzen einer gesättigten Lösung der vorigen Verbindung (tropfenweise) mit rauchender Salpetersäure und schmilzt bei 164°. Jodmethyl greift das Amidodimethylhydrochinon weder in der Kälte, noch unter den beim Methylieren gewöhnlich angewandten Bedingungen an. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bildet sich *Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid*, $C_6H_3(OCH_3)_2.N.(CH_3)_3J$, Schmelzpunkt 202°, das entsprechende Ammoniumhydroxyd entsteht aus dem Jodid und in Wasser suspendiertem Silberoxyd; das Chlorid schmilzt bei 172°, das Platindoppelsalz ist ein schöner, gelber krystallinischer Niederschlag.

Fügt man zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Amidodimethylhydrochinon Phenylsenföl im Überschuß, so gewinnt man den bei 137° schmelzenden *Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff*, $CS<^{NH.C_6H_3(OCH_3)_2}_{NH.C_6H_5}$. Das *Thioharnstoffderivat des Amidodimethylhydrochinons*, $CS<^{NH.C_6H_3(OCH_3)_2}_{NH.C_6H_3(OCH_3)_2}$, wird durch Einwirkung von Lösungen des Amidodimethylhydrochinons einerseits und Kalihydrat andererseits in äquivalenten Mengen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff erhalten; dasselbe schmilzt bei 109°.

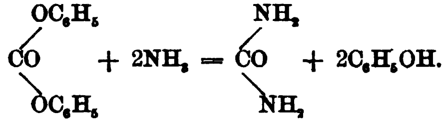
Sobald die Reduktion des Mononitrodimethylhydrochinons durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung, d. h. nach dem Versetzen mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks, vorgenommen wird, so gewinnt man vorzugsweise *Azodimethylhydrochinon* und *Hydrazodimethylhydrochinon*. Ersteres entsteht auch, wenn man auf das Mononitrodimethylhydrochinon alkoholische Kalilauge und Zinkstaub wirken läßt; die roten Nadeln schmelzen bei 140°, besitzen die Zusammensetzung $C_6H_3(OCH_3)_2N = N(OCH_3)_2—C_6H_3$, lösen sich in konzentrierter Salzsäure mit dunkelblauer Farbe auf, in konzentrierter Schwefelsäure anfangs mit violetter Farbe, welche nach längerem Stehen blau wird, bis unter teilweiser Zersetzung eine grüne Färbung auftritt, und wird von konzentrierter alkoholischer Bromlösung in *Dibromazodimethylhydrochinon*, $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$, übergeführt. Dieses Bromderivat schmilzt bei 220° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe auf. Das *Hydrazodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH—NH.(OCH_3)_2C_6H_3$, verhält sich ebenso wie der Azokörper gegen Lösungsmittel. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, doch sprechen alle Reaktionen dafür, daß der bei obigen Darstellungen des Azokörpers erhaltene weiße Körper die Hydrazoverbindung sei. Trennt man die Azoverbindung von dem Hydrazodimethylhydrochinon mittels gelinde erwärmter Salzsäure, so setzt sich letzteres sogleich in *Tetramethoxydiamidodiphenyl*, $C_6H_2NH_2(OCH_3)_2 — C_6H_2(OCH_3)_2NH_2$ um. Man kann das Azodimethylhydrochinon auch direkt durch eine von A. Müller angegebene Methode in die Diphenylverbindung überführen, welche auf Einwirkung von Zinnchlorür bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure auf die Azoverbindung beruht. Das Tetramethoxydiamidodiphenyl schmilzt bei 210°, das Chlorid, $C_{16}H_{20}N_2O_4.2HCl$, ist sehr leicht in Wasser löslich, das Platindoppelsalz bräunt sich schnell an der Luft; mit Phenylsenföl vereinigt es sich zu einem *Phenylthioharnstoffabkömmling* des Tetramethoxydiamidodiphenyls, welchem die Formel:



zukommt, und der bei 184° schmilzt. Essigsäureanhydrid führt das Tetramethoxydiamidodiphenyl in die *Diacetverbindung*, $(C_6H_2(OCH_3)_2.NH.COCH_3)_2$ über, welche bei 251° schmilzt und bei der Nitrierung goldgelbe, dem Blattgolde ähnliche Schuppen liefert, welche sich leicht in konzentrierter Essigsäure lösen, nur in hoher Temperatur im Sauerstoffstrome schmelzen und ein Gemenge von Nitrokörpern vorstellen. Kocht man das Tetramethoxydiamidodiphenyl mit Benzoylchlorid, so gewinnt man das bei 305° schmelzende *Dibenzoyltetramethoxydiamidodiphenyl*, $[C_6H_2.(OCH_3)_2(NHCOC_6H_5)]_2$.

Versuche, die Amidogruppe in dem Amidodimethylhydrochinon durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, gelangen nicht. (Inaug. Dissert. 24. Juli 1886. Berlin I. Chemisches Universitätslaboratorium.)

Hugo Eckenroth, *Über eine neue Doppelverbindung des Harnstoffes.* Bei der Darstellung des Harnstoffes nach der HENTSCHEL'schen Methode (Ber. Chem. Ges. **17.** 1287) trat regelmäßig eine intermediäre Verbindung auf, welche schon seiner Zeit von REGELSBERGER beobachtet, die aber nicht weiter untersucht worden ist. Vf. hat Veranlassung gefunden, diese Verbindung einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Die HENTSCHEL'sche Methode besteht bekanntlich darin, in geschmolzenen Kohlensäurephenoläther einen Strom Ammoniakgases zu leiten, wodurch eine Reaktion nach folgender Gleichung eintritt:



Die warme flüssige Masse wird in kochendes Wasser gegossen, es scheidet sich das Phenol als spezifisch schwere Flüssigkeit am Boden des Gefäßes aus, während die obere Flüssigkeit wasserhell sämtlichen Harnstoff gelöst enthält, und durch Abdampfen und Auskrystallisieren so der Harnstoff gewonnen wird. In der Praxis geht nun dieser Vorgang durchaus nicht so einfach und so glatt ab, wie oben geschildert. Die unangenehmste Beigabe ist die des Phenols, es ist fast unmöglich, den Harnstoff vollständig vom Phenol zu trennen; das Phenol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, Harnstoff ist noch löslicher in Wasser und Alkohol, dagegen schwer löslich in Äther — aber ein Molekül Harnstoff von zwei Molekülen Phenol mittels Äther zu trennen, ist im großen eine mißliche Sache, und ist es thatsächlich bis heute nicht gelungen, von dieser wunderschönen Reaktion den richtigen Gebrauch zu machen.

Bei diesen Versuchen ist es öfters vorgekommen, daß die Reaktionsmasse über Nacht stehen blieb, um erst am anderen Morgen zur Verarbeitung zu kommen; anstatt aber in dem Krystallkuchen die bekannten spießigen Harnstoffkrystalle zu finden, bestand derselbe aus kleinen rötlichen Blättchen. Die Vermutung lag nahe, daß sich eine Doppelverbindung von Harnstoff mit Phenol gebildet habe, und in der That bestätigte eine nähere Untersuchung diese Ansicht. Die neue Verbindung ist eine so außerordentlich lockere, daß, wenn man versucht, dieselbe durch Umkrystallisieren zu reinigen, sie sofort beim Auflösen sowohl in Alkohol, Wasser oder Äther in ihre beiden Komponenten Harnstoff und Phenol zerfällt.

Neuerdings ist es dem Vf. gelungen, durch wochenlanges Stehenlassen der wässerigen Lösung sehr schöne große tafelförmige, farblose Krystalle zu erhalten.

Sehr leicht und vollkommen rein erhält man den Phenolharnstoff, wenn man das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Diphenylcarbonat (kohlensaurer Phenoläther) in wenig kochendem Alkohol löst; der heißen Lösung setzt man nach und nach die berechnete Menge Salmiakgeist zu, digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad, bis der Geruch des Ammoniaks vollständig verschwunden, und läßt erkalten. Es scheiden sich farblose, glänzende, kleine Blättchen aus, welche von der Mutterlauge zuerst durch Absaugen getrennt und dann durch Pressen zwischen Filtrierpapier sorgfältig getrocknet werden. Der Phenolharnstoff zeigt alle Eigenschaften des Phenols und des Harnstoffes, er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung, mit Natronlauge erwärmt, entsteht Ammoniak etc. Die Krystalle haben eine große Neigung zu verwittern, d. h. sie verlieren an der Luft einen Teil ihres Phenolgehaltes; durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 30—35° C. im Trockenschränkchen kann man das Phenol fast vollständig verjagen. Der Schmelzpunkt des

Phenolharnstoffes liegt bei 61° C. (unk.). Ausgeführte Stickstoffbestimmungen führten zu der Formel von einem Molekül Harnstoff mit zwei Molekülen Phenol: $CO(NH_2)_2 + (C_6H_5OH)_2$. (Arch. Pharm. [3.] **24**. 623—25.)

C. A. Kohn, *Über einige Ammoniumverbindungen und andere Derivate von α-1'-Hydrochinolin.* Der Vf. beschreibt zuerst das Methyljodid des Hydroxyhydromethylchinolins und dessen Umwandlung in Methoxyhydromethylchinolin durch Erhitzen mit kaustischem Kali. Die Ursache dieser isomeren Umwandlung ist in erster Linie die Bildung von Kaliumoxyhydromethylchinolinmethyljodid, aus welchem sich Kaliumjodid abspaltet, während die Methylgruppe die Stelle des Kaliums einnimmt.

Methoxyhydromethylchinolinmethyljodid wird durch feuchtes Silberoxyd in das entsprechende Hydroxyd umgewandelt, welches beim Erhitzen in Methylalkohol und Methoxhydromethylchinolin zersetzt wird. Die entsprechende Hydroxyhydroäthylchinolinverbindung wird beschrieben; Hydroxyhydroäthylchinolinäthyljodid giebt mit kaustischem Kali O. Fischer's Äthylkairin. Das entsprechende Hydroxyd scheint durch Erhitzen in Äthylkairin, Äthylen und Wasser zersetzt zu werden. Ein Versuch, ein Benzylchloridadditionsprodukt des Hydroxyhydromethylchinolins zu erhalten, führte nicht zum Ziele.

Auch Acetoxyhydroäthylchinolin wurde dargestellt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und wird leichter zersetzt. Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Hydroxyhydrochinolin entsteht ein Hydroxyhydroäthylenchinolin, von welchem der Vf. die charakteristischen Reaktionen und einige Salze beschreibt. Es verhält sich sowohl wie eine schwache Base als auch wie eine schwache Säure. Physiologische Versuche, angestellt von Filehne, ließen erkennen, daß es ähnlich wie Kairin, aber schwächer wirkt. Beim Nitrieren des Äthoxyhydroäthylchinolins treten zugleich zwei Nitrogruppen ein, wie beim Hydroxychinolin. (Chem. N. **53**. 281. 11. [3.] Juni, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 500—10. Juli.)

H. Warnecke, *Hopeïn und salzsaures Hopeïn der Concentrated Produce Co. in London.* Der Verf. hat Proben von Hopeïn und salzsaurem Hopeïn neuerdings untersucht und gefunden, daß das als Hopeïn bezeichnete Präparat nur aus narkotinhaltigem und parfümiertem Morphin besteht und kein Atropin, Cocaïn oder irgend ein anderes Alkaloid enthält. Das „Hopeïne Hydrochlorate der Concentrated Produce Co.“ besteht dagegen aus einem Gemenge von 2,75 p. c. Atropinum sulfuricum und 97,25 p. c. narkotinhaltigem Morphinum hydrochloricum mit Hopfendestillaten parfümiert. Die Anwesenheit von Atropin im Hopeïn wurde schon von Leuken (Chemiker-Zeitung 1886) und Paul (Pharmac. Journ. a. Transaction) wegen dessen mydriatischer Wirkung stark vermutet, konnte jedoch mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, und wurde diese Vermutung um so weniger beachtet, als auch dieselbe Wirkung dem Cocaïn zukommt. (Pharm. Zeitung 1886. 381; Ind.-Bl. **23**. 245.)

C. Graebe und **A. Rée,** *Über β-Sulfophtalsäure.* Der Vf. beschreibt die Eigenschaften dieser Säure $COOH : COOH : SO_3H = 1:2:4$ und ihrer Salze; sie wird entweder durch Oxydation des käuflichen Naphtolgelb *S* (Dikaliumdinitroalphanaphtolsulfonat) mit Salpetersäure oder durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phtalsäureanhydrid dargestellt, wobei in relativ geringer Menge auch die isomere Säure 1 : 2 : 3 entsteht. Die Reinigung wird am besten durch das Monobromsalz $[C_6H_3(CO_2H)_2SO_3]_2Ba.5OH_2$ bewirkt. Verdampft man eine wässerige Lösung der Säure im Wasserbad zur Sirupsdicke und zuletzt im Luftbade bei 100° so entsteht β-Sulfophtalsäure als krystallinisches Monohydrat; wird dieses bei 140° verdampft, so bleibt die Säure als ein dicker Sirup zurück, welcher durch noch länger fortgesetztes Erhitzen auf 180° in eine krystallinische Masse von Anhydrosulfonsäure $C_6H_3(C_2O_3).SO_3H$ übergeht. Behandelt man die Sulfophtalsäure mit PCl_5, so entstehen zwei Chloride: ein krystallinisches Monochlorid $C_6H_3(COOH)_2.SO_2Cl$, aus welchem das entsprechende Sulfonamid durch Einwirkung von Ammoniak erhalten werden kann, und ein nicht krystallinisches Trichlorid $C_6H_3(C_2O_2Cl_2)SO_2Cl$, welches beim Destillieren in SO_2 und β-Chlorphtalylchlorid zersetzt wird. (Chem. N. **53**. 283. 11. [3.] Juni, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 522.)

C. Graebe und **A. Rée,** *Über Verbindungen, welche aus β-Sulfophtalsäure entstehen.* β-Hydroxyphtalsäure wurde durch Schmelzen von Natrium-β-Sulfophtalat mit seinem $2^1/_2$ fachen Gewicht Natriumhydrat bei höchstens 180° erhalten. Wird diese Temperatur überschritten, so entsteht Methydroxybenzoësäure, welche auch in theoretischer Menge gebildet wird, wenn man β-Hydroxyphtalsäure mit verdünnter Salzsäure auf 180° erhitzt.

β-Hydroxyphtalimid wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Hydroxyphtalsäureanhydrid erhalten; es wird durch Digestion mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Nitrosoderivates des dabei entstehenden Hydroxyphtalidins mit kaustischem Natron in β-Hydroxyphtalid umgewandelt.

Durch Erhitzen des Monochlorids der β-Sulfophtalsäure mit Phosphorpentachlorid auf 220° erhält man in quantitativer Menge β-Chlorphtalylchlorid und daraus β-Chlorphtalsäure. Das Chlorid siedet bei 275°. Das β-Chlorphtalylanhydrid schmilzt bei 99° und siedet bei 296° (korr.); dasselbe Methylsalz wird sowohl durch Einwirkung von Methylalkohol auf β-Chlorphtalylchlorid und Anhydrid, als auch durch Einwirkung von Methyljodid auf Silber-β-Chlorophtalat erhalten.

β-Chlorphtalimid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid, Schmelzpunkt 210—211°, β-Chlorfluoresceïn ähnelt dem Fluoresceïn durchaus.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung von β-Chlorphtalylanhydrid entsteht m-Chlorbenzoylbenzoësäure und hieraus durch Kondensation mit Sulfonsäure leicht m-Chloranthrachinon.

Durch Schmelzen mit Natriumformiat geht die β-Sulfophtalsäure in Trimellithsäure (1:2:4 Benzoltricarboxylsäure) über. (Chem. N. **53**. 283—84. 11. [3.] Juni, London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49**. 522.)

J. Mauthner und **W. Suida**, *Über die Gewinnung des Indols aus Derivaten des Orthotoluidins.* Die Vff. haben eine Reihe von teils bekannten, teils neuen Toluidinderivaten und außer diesen auch einige Abkömmlinge des Anilins auf die Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft. Dabei ergab sich, daſs man bei der Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglycocoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus dem Anilid etwas reichlichere Mengen von einem Körper erhält, welcher die Reaktionen des Indols zeigt. Dasselbe gilt vom Tartranilid und Succinanilid. Viel günstigere Resultate haben Vff. bei der Prüfung folgender Orthotoluidinabkömmlinge konstatieren können: Acetylorthotoluidin, Polyformtoluid, Tolylglycocoll, Äthylen- und Diäthylendiamin, einer zweiten, bei der Darstellung dieses letzteren aus Äthylenbromid und Orthotoluidin entstehenden Base, ferner *Oxal-o-Toluid.* und insbesondere *Oxal-o-Toluidsäure.* Von diesen Toluidinderivaten sind die vier zuletzt genannten bisher nicht dargestellt worden, weshalb die Vff. auf ihre Gewinnung und Eigenschaften näher eingehen. (Monatsh. **7**. 230—46. [20. Mai] Wien.)

S. Hegel, *Über einige Indolderivate.* Die Verbindungen der sekundären aromatischen Hydrazine mit der Brenztraubensäure verlieren bei der Behandlung mit Säuren die Elemente des Ammoniaks und verwandeln sich in alkylierte Indolcarbonsäuren (E. Fischer und O. Hess, Ber. Chem. Ges. **17**. 559). Auf Veranlassung von E. Fischer hat Vf. diese Reaktion bei den Methyl- und Äthylderivaten des o- und p-Tolylhydrazins versucht. In allen Fällen wurden die entsprechenden Indolkörper erhalten. Der Vorgang scheint mithin bei allen einfacheren aromatischen Hydrazinen der gleiche zu sein, wofern nur noch ein zur Stickstoffgruppe in der Orthostellung befindliches Wasserstoffatom des Benzols vorhanden ist. Der Kürze halber nennt Vf. die betreffenden Produkte *Tolindole.*

Der Vf. beschreibt folgende Verbindungen: Methylparatolylhydrazinbrenztraubensäure, Methylparatolindolcarbonsäure; Methylparatolindol; Methylpseudotolisatin; Äthylparatolylhydrazinbrenztraubensäure; Methylparatolindolcarbonsäure; Äthylparatolindol; Äthylpseudoparatolisatin; Methylorthotolindolcarbonsäure; Methylorthotolindol; Methylpseudoorthotolisatin (Lieb. Ann. **232**. 214—21. Erlangen).

Albert Haller, *Über neue Eigenschaften des Cyancamphers.* Der Cyancampher zersetzt sich, wie der Vf. (**81**. 634) gezeigt hat, beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlorammonium, Campher und Kohlensäure. Er nahm an, daſs hierbei zuerst Camphocarbonsäure entsteht, welche sich dann sofort in Campher und Kohlensäure spaltet. Demgemäſs betrachtet er den Cyancampher als das Nitril jener Säure.

Um diese Ansicht zu prüfen, modifizierte er die Bedingungen der Verseifung und versuchte, den Äther der Camphocarbonsäure zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Cyancampher in 100 g Alkohol, welcher mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst. Das Zersetzungsgefäſs wurde mit einer tubulierten Flasche, welche Barytwasser enthielt, verbunden und der ganze Apparat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Monaten hatte sich in der Waschflasche ein geringer Niederschlag von Bariumcarbonat, und in dem Ballon eine Abscheidung von Chlorammonium gebildet. Nach drei Jahren wurde die Lösung im Vakuum neben Kali und Schwefelsäure verdampft und der Rückstand mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gewaschen. Hierdurch wurde eine geringe Menge noch zurückgebliebene Salzsäure und etwas nicht zersetzter Cyancampher entfernt; dann löste man in Äther, und die ätherische Lösung lieſs man einige Zeit über Chlorcalcium stehen und destillierte sie dann. Die bei 270—290° destillierende Fraktion besaſs einen deutlichen Camphergeruch. Sie bestand zum gröſsten Teil aus dem Camphocarbonsäureäther (W. Roser, Ber. Chem. Ges. **18**. 3114) vom Siedepunkt 276°. Die Reaktion zwischen Cyancampher und salzsaurem Alkohol geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_{15}CNO + C_2H_5OH + HCl + H_2O = NH_4Cl + C_{10}H_{15}O.CO_2.C_2H_5.$$

Hiernach kann also der Cyancampher in der That als das Nitril der Camphocarbonsäure betrachtet werden.

Der Vf. beschreibt das Kalium- und Natriumsalz der Camphocyansäure $C_{10}H_{14}KCNO$ und $C_{10}H_{14}NaCNO$. (C. r. **102**. 1477—1479. [21.*] Juni.)

Alb. Haller, *Isomerie der Camphole und der Campher.* (C. r. **103**. 64—65 und 151—153. [5.*] und [12.*] Juli.)

P. Barbier und **L. Roux**, *Einwirkung der Wärme auf Ketone.* Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf das gewöhnliche Aceton oder Dimethylketon, auf das Benzophenon oder Diphenylketon und auf das Acetophenon oder Methylphenylketon. Alle drei Körper waren sorgfältig gereinigt, sie wurden durch Hitze verdampft und der Dampf durch eine hellrotglühende Kupferröhre geleitet, welche mit Kondensationsgefäfsen verbunden war. Unter dieser Bedingung wurde das Dimethylketon vollständig und das Acetophenon fast vollständig zersetzt, während das Benzophenon, welches das beständigste ist, nur eine teilweise Zersetzung erlitt. Dimethylketon lieferte eine kleine Menge Teer mit etwas Naphtalin und eine reichliche Menge Gas, welches ein Gemenge aus 39,23 p. c. Kohlenoxyd, 37,58 p. c. Methan, 17,54 p. c. Wasserstoff und 5,65 p. c. Äthylen war; aufserdem fanden sich noch Spuren von Acetylen.

Benzophenon lieferte eine grofse Quantität Benzol, ferner Diphenyl in geringerer Menge, p-Diphenylbenzol, Schmelzpunkt 205° und etwas Harz, während ein grofser Teil des Benzophenons unzersetzt blieb. Aufserdem entwickelten sich Gase, welche neben Spuren von Acetylen aus 80 p. c. Kohlenoxyd und 20 p. c. Wasserstoff bestanden.

Das Acetophenon wurde nur zu einem geringen Teil zersetzt. Es bildeten sich teerige Produkte, welche Benzol, Toluol, Acetophenon, Diphenyl, p-Diphenyl und etwas Harz enthielten, und ferner ein Gasgemenge von 48 p. c. Kohlenoxyd, 28,3 p. c. Methan, 20,0 p. c. Wasserstoff und 3,7 Äthylen. Das Acetophenon verhält sich also wie ein Gemenge aus gleichen Molekülen Dimethylketon und Benzophenon.

Im allgemeinen besteht also die Einwirkung der Wärme auf Ketone darin, dafs unter Abspaltung von Kohlenoxyd die das Keton bildenden fundamentalen Kohlenwasserstoffe frei werden, welche pyrogen aufeinander wirken. (C. r. **102**. 1559—62. [28.*] Juni.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. H. Bailey, *Analyse des Koppits.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 153—54; C.-Bl. 1886. 202.)

L. G. Eakins, *Allanit und Gadolinit.* Folgendes sind die Resultate:

Allanit.		*Gadolinit.*		
SiO_2	31,13	SiO_2	22,13	21,86
Al_2O_3	11,44	Al_2O_3	2,34	0,54
Fe_2O_3	6,24	Fe_2O_3	1,13	3,59
Ce_2O_3	12,50	ThO_2	0,89	0,81
$(LaDi)_2O_3$	10,98	Ce_2O_3	11,10	6,87
FeO	13,59	$(LaDi)_2O_3$	21,23	19,10
BeO	0,27	Er_2O_3	12,74	15,80
MnO	0,61	Y_2O_3	9,50	12,63
CaO	9,44	FeO	10,43	11,36
MgO	0,16	BeO (*a*)	7,19	5,46
K_2O	Spur	MnO	—	0,11
Na_2O	0,56	CaO	0,34	0,47
H_2O	2,78	MgO	0,14	0,16
CO_2	0,21	K_2O	0,18	0,20
P_2O_5	Spur	Na_2O	0,28	0,32
Summa	99,91	H_2O	0,86	0,74
		P_2O_5	—	—
		Summa	100,48	100,02

(Chem. N. **53**. 282. 11. Juni.)

L. Ricciardi, *Chemische Untersuchungen über die Eruptionsprodukte des Ätna im Mai und Juni des Jahres 1886.* (C. r. **102**. 1484—87. [21.*] Juni.)

G. Lunge und **R. E. Schmidt**, *Analyse der Therme von Leuk (Kanton Wallis, Schweiz).* 1 kg Wasser enthielt:

Schwefelsaurer Strontian	0,00194	Phosphorsaurer Kalk			Spur
Schwefelsaurer Kalk	1,42866	Fluorcalcium			„
Schwefelsaure Magnesia	0,26912	Arsen			„
Schwefelsaures Natron	0,08715	Salpetersäure			„
Kohlensaurer Kalk	0,09650	Kohlensäure	0,00390 g	=	1,97 ccm
Kohlensaure Magnesia	0,02066	Sauerstoff	0,00094 g	=	0,66 ccm
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00011	Stickstoff	0,00905 g	=	7,21 ccm
Kohlensaures Manganoxydul	0,00024				
Chlornatrium	0,00121				
Chlorkalium	0,01127				
Chlorlithium	0,00037				
Chlorammonium	0,00017				
Thonerde	0,00051				
Kieselsäure	0,03020				
Kohlensaures Kupfer	geringe Spur				
Schwefelsaurer Baryt	Spur				

Zusammensetzung der aus der Quelle entweichenden Gase

Kohlensäure	2,12	Volumprozent
Sauerstoff	Spur	„
Stickstoff	97,88	„

Spezifisches Gewicht des Wassers:

a. $\frac{15^0}{15^0} = 1{,}00194$

b. $\frac{15^0}{4^0} = 1{,}00109$

(Ztschr. anal. Chem. **25**. 309—14.)

E. Priwoznik, *Zur Bildung von Bittersalz.* Die Efflorescenzen an Felswänden aus Phyllit am Brenner in Tirol enthielten 17,43 p. c. Magnesia, 35,71 p. c. Schwefelsäure und 45,81 p. c. Wasser, nebst Spuren von Kali, Natron, Kohlensäure und Chlor. Die Zusammensetzung dieses Epsomites entspricht der Formel $MgSO_4.6H_2O$, während das künstlich hergestellte Bittersalz $MgSO_4.7H_2O$ ist. Bemerkenswert ist, dafs 1 Mol. des Krystallwassers selbst beim Erwärmen auf 246° nicht entweicht.

Ein zur Gewinnung von Bittersalz besonders geeignetes Material ist bekanntermafsen der Serpentin von Ramasso bei Genua; derselbe enthält viel Magnetkies und Kupferkies und giebt, nachdem er geröstet und mit Wasser befeuchtet wurde, beim darauf folgenden Liegen an der Luft gleichfalls Auswitterungen von Bittersalz. (Berg- u. Hüttenm. Jahrb. 1886. 3.)

Niederstadt, *Die artesischen Flufs-, Quell- und Pumpwässer von Hamburg und Umgegend* (II. Abhandlung) (vergl. **84**. 319). Im Anschlufs an verschiedene Analysen Hamburger Wässer teilt Vf. die Resultate einer Analyse von Seewasser mit, welches an der Düne von Helgoland von der Oberfläche entnommen worden war.

Die Temperatur des Wassers betrug 15°, das spez. Gew. 1,0258; 100,000 Tle. des Wassers enthalten 3504 Tle. Trockenrückstand.

In 100 ccm Wasser sind enthalten:

2,672	Tle.	Chlornatrium	0,156	Tle.	Magnesiumsulfat
0,438	„	Chlorcalcium	0,136	„	Calciumsulfat
0,042	„	Calciumsulfat	0,010	„	Bromnatrium

Es finden sich darin eine Anzahl Algen, besonders Fucusarten, welche Jod ansammeln. (Eulenberg's Vierteljahrsschr. f. ger. Med. N. F. **44**. 379—387.)

E. Egger, *Die wechselnde Zusammensetzung des Wassers der Nahe bei Bingen im Jahre 1885.* (Notizblatt des Vereins für Erdkunde [4.] 6. Heft.)

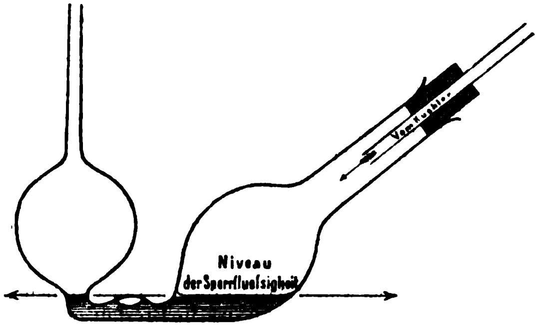
E. Egger, *Beiträge zu einer Hydrologie für die Provinz Rheinhessen.* (Notizblatt d. Vereins f. Erdkunde [4.] Heft 6.)

Axel Hamberg, *Beiträge zur Chemie des Meerwassers.* (Forts. von S. 243.) 2. Ein Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases und der Kohlensäure im Meerwasser. 3. Über das Stickstoffgas des Meerwassers. 4. Von der Kohlensäure im Meerwasser. (Journ. prakt. Chem. **33**. 433—63. Mai. [Sept. 1885.] Stockholm.)

Adolf Kliemetschek und **Joseph Sobieczky,** *Resultate der chemischen Untersuchungen über die von Jan Mayen mitgebrachten Seewasserproben, gesammelt von F. Fischer.* (Sonderabdruck aus dem Werk: Die internationale Polarforschung im Jahre 1882—1883. Die Österr. Polarstation Jan Mayen. 1. Bd. Jan. 1886.)

7. Analytische Chemie.

R. Bensemann, *Absorptionsvorlage für Destillationen von Ammoniak, schwefliger Säure etc* Für Destillationen, bei denen es darauf ankommt, zugleich auftretende Gase oder Dämpfe, z. B. Ammoniak, schweflige Säure, zu fixieren, wendet Vf. mit günstigem Erfolge die untenstehende Vorlage an, eine veränderte Form des lange allbekannten und



wohlbewährten Varrentrapp-Will. Die Vorlage wird, nachdem sie mit der fixierenden Sperrflüssigkeit beschickt worden, mittels eines Korkes an die Röhre des Kühlers angepafst; die Destillation wird in Gang gesetzt und geht zu Ende, ohne dafs auch nur eine Spur des zu fixierenden Gases oder Dampfes verloren gehen kann; das gesamte Destillat sammelt sich in der Vorlage an, ein Zurücksteigen desselben ist unmöglich. Vf. hat die Vorlage nach Zeichnung in dem Institut von Dr. Rob. Muencke in Berlin, Louisenstrafse 58, anfertigen lassen. (Rep. anal. Chem. **6.** 435.)

R. Bensemann, *Extraktionsapparat für Alkohol, Äther, Chloroform etc.* Der Vf. bedient sich seit mehreren Jahren des durch nebenstehende Zeichnung veranschaulichten Extraktionsapparates, welcher bisher wenig bekannt geworden, wegen seiner Einfachheit, Handlichkeit, Leistungsfähigkeit und geringen Zerbrechlichkeit aber einer weiteren Verbreitung wert sein dürfte. Er besteht aus zwei ineinander gesteckten und miteinander zu einem Stück verblasenen cylindrischen Glasgefäfsen; in dem inneren Gefäfs befindet sich, in einer geigneten Umhüllung von Filtrierpapier enthalten, die zu extrahierende Substanz. Die gebrochenen Pfeile bezeichnen den Weg des aus dem Kölbchen aufsteigenden dampfförmigen, die ausgezogenen Pfeile den Weg des zum Kölbchen zurückkehrenden flüssigen Extraktionsmittels. Der Gebrauch des Apparates dürfte ohne weitere Beschreibung verständlich sein. Vf. hat seiner Zeit den Apparat nach Zeichnung in dem Institute von R. Muencke in Berlin, Louisenstr. 58, anfertigen lassen; er zieht denselben jedem anderen Apparat vor. (Rep. anal. Chem. **6.** 390—91.)

Adolf Sonnenschein, *Über das Trocknen von Fetten.* Man erhitzt das Fett in einem kleinen tarierten, mit Trockenrohr versehenen Kolben auf 100 bis 110° und saugt so lange Luft durch das Fett, bis alles Wasser entfernt ist. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 312—13.)

Alois Maschek, *Über eine einfache spektroskopische Methode zum Nachweis des Blutfarbstoffes.* (Prager Med. Wochenschr. **11.** Nr. 21 u. 22; Pharm. C.-H. **21.** 317—20. 326—30 u. 340—43.)

Paul Jannasch und **Victor Meyer,** *Über die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes organischer Substanzen durch ein und dieselbe Verbrennung.* Die Verbrennung erfolgt in der gewöhnlichen Weise in einem Verbrennungsrohre mit Kupferoxyd nebst vorgelegten Kupferspiralen. Das Rohr ist vorn in üblicher Weise mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat und ferner einem zum Aufsammeln des Stickstoffes bestimmten Gefäfse in Verbindung, hinten zum Bajonett ausgezogen. Die ganze Verbrennung wird in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff ausgeführt, welcher vor dem Beginn der Operation, ähnlich wie dies bei der Dumas'schen Methode durch Kohlensäure geschieht, bereits die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt hat. Während aber dort der Stickstoff über Kalilauge gesammelt wird, fangen die Vff. denselben über einer

Lösung von Chromchlorür auf, welche nach den Untersuchungen von v. d. Pfordten ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff ist und denselben fast ebenso leicht zu beseitigen erlaubt, wie dies für Kohlensäure durch Kalilauge erreicht wird. (Lieb. Ann. **233**. 375—77.).

B. Tollens, *Über die Normallösungen der Titriermethode und die Beibehaltung des Mohr'schen Systemes.* Der Vf. bemerkt mit Bezug auf den Aufsatz von W. Fresenius: Wenn das Winkler'sche System, nach welchem die Normallösungen doppelt so konzentriert sind, als die bis jetzt gebräuchlichen Mohr'schen Normallösungen, sich, wie in dem obigen Aufsatze hervorgehoben wird, hier oder da eingebürgert hat, anderswo aber nicht, und die Lösungen in den Abhandlungen schlechtweg als „Normallösungen" bezeichnet werden, weiſs man nie, welches System gemeint ist, und ist in Zweifel darüber, ob z. B. Normalnatronlauge 40 oder 80 g NaOH im Liter enthält.

Die bis jetzt ganz feststehende Bezeichnung „Normallösung, resp. Zehntelnormallösung" wird so unbestimmt werden, wie etwa der Ausdruck „Lot", von dessen Wertlosigkeit jeder überzeugt ist, indem bekanntlich das Pfund (verschiedener Gröſse) bald in 32, bald in 30, bald gar in 10 Lot geteilt wurde, und man jetzt fast nie weiſs, welches Teilungssystem gemeint ist; und so wenig der Ausdruck „Neulot" in dieser Konfusion Abhilfe geschafft hat, so wenig wird irgend eine nähere Bezeichnung in das einmal zerrüttete System der Maſsanalyse wieder in Ordnung bringen.

Vf. hält somit die Winkler'sche Änderung des Systemes der Maſsflüssigkeiten für entschieden verderblich.

In dem Artikel „Analyse" des von Ladenburg herausgegebenen Handwörterbuches der Chemie (3. Tl. der 2. Abt. der bei Trewendt in Breslau erscheinenden Encyklopädie der Wissenschaften) hat sich Vf. auf S. 589 folgendermaſsen geäuſsert: „Umänderung des ganzen Systemes, wie Winkler es giebt, halte ich für verwerflich, da dieselbe leicht groſse Konfusion hervorbringen kann. Jetzt giebt es nur eine Normalnatronlauge mit 40 g NaOH im Liter, wenn aber die Winkler'sche mit 80 g im Liter von einigen acceptiert wird, weiſs man nie mehr mit Sicherheit die Litteraturangaben zu deuten. Somit ist entschieden die jetzige Zusammensetzung der Normallösungen beizubehalten.

Etwas anders ist es mit der Definition dieser Zusammensetzungen der Lösungen. Hier muſs man, da bekanntlich seit der Zeit der Arbeiten Mohr's die theoretischen Ansichten und besonders die Ansichten über die Atomgewichte manche Veränderung erfahren haben, der Neuzeit Rechnung tragen und entweder die in dem oben genannten Aufsatze von W. Fresenius gebrauchte Definition oder die folgende noch einfachere, welche Vf. zugleich mit dem obigen Ausspruche gegeben hat, annehmen.

„Normale Lösungen haben im Liter diejenige Quantität der betreffenden Substanz in Grammen, welche 1 Molekül oder 36,5 g HCl äquivalent ist", und man kann gröſserer Vollständigkeit halber den Satz erweitern zu: „Normale Lösungen halten im Liter diejenige Quantität der betreffenden Substanz in Grammen, welche für sich oder durch ihren Wirkungswert in der betreffenden Reaktion 1 Molekül oder 36,5 g HCl äquivalent ist."

Eine Definition, wie die eben gegebene, genügt für alle Fälle. So ist es bei zweibasischen Säuren selbstverständlich, daſs nur die Hälfte der Moleküle angewandt wird, denn $^1/_2$ H_2SO_4 oder $^1/_2$ Molekül Oxalsäure (d. h. $^1/_2$ $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 63 g) sind 1 Molekül HCl äquivalent. Ebenso sind $^1/_2$ Molekül $Ba(OH)_2$ oder $^1/_2$ Molekül CaO einem Molekül HCl äquivalent.

Wenn, wie beim roten chromsauren Kalium, in der Reaktion des Titrierens 3 Atome zweiwertigen Sauerstoffs in Aktion treten, wirken diese auf 6 Moleküle HCl; man löst also $^1/_6$ Molekül $K_2Cr_2O_7$ oder vielmehr (zu Zehntelnormallösung) $^1/_{60}$ $K_2Cr_2O_7$, d. h. $\frac{294,68}{60} = 4,911$ g zu einem Liter auf. (Nach Mohr 4,919 g.) (Ztschr. anal. Chem. **25**. 363—65.)

P. Schiefferdecker, *Über ein neues Mikrotom.* (Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3**. 151—164. Göttingen.)

S. Czapski, *Die Mikrometerbewegung an den neueren Zeiss'schen Stativen.* (Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3**. 207—9.)

Fr. Weil, *Volumetrische Bestimmung des Schwefels in den durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzbaren Sulfiden.* Die Bestimmung des Schwefels in Metallsulfiden nach dem gewöhnlichen Verfahren (Umwandlung in Sulfat auf nassem oder auf trocknem Wege) verlangt besonders bei den Sulfiden des Bleies (Bleiglanz), des Zinks (Zinkblende) und des Antimons viel Zeit und läſst auch in bezug auf die Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Hiermit verknüpft sich noch der Mangel, daſs man mit dem im Mineral als Sulfid vorhandenen Schwefel zugleich den als Sulfat darin enthaltenen ganz oder teilweise mit bestimmt.

Das neue volumetrische Verfahren, welches der Vf. beschreibt, ist dagegen sehr rasch auszuführen, liefert Resultate von großer Genauigkeit und giebt nur den wirklich als Sulfid vorhandenen Schwefel an. Diese Methode besteht im wesentlichen in einer Kupfertitrierung nach dem von dem Vf. angegebenen volumetrischen Verfahren (**70**. 340.) Die zu analysierende Probe wird in einen kleinen Glaskolben gebracht, welcher mit einer Gasableitungsröhre versehen ist; letztere taucht in eine überschüssige, genau gemessene Menge einer normalen Kupferlösung, welche man mit überschüssigem Ammoniak versetzt, bis sie vollständig klar und schön blau erscheint. Statt dessen kann man auch eine normale Cuprinatriumtartratlösung anwenden. Man übergießt nun die Probe im Kolben rasch mit Salzsäure und verschließt wieder. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff bewirkt die Bildung eines Niederschlags von Kupfersulfid. Der Ballon wird erhitzt, bis die austretenden Dämpfe in der Kupferlösung keinen Niederschlag mehr hervorbringen. Die Lösung, welche, da sie überschüssiges Kupfer enthält, blau geblieben ist, trennt man durch Filtration vom Niederschlag oder bringt sie mit diesem in einen graduierten Cylinder, wo man sie samt den Waschwässern auf ein bestimmtes Volum ergänzt. Nach dem Absetzen titriert man einen Teil der blauen, völlig klaren Flüssigkeit. Zu diesem Zwecke nimmt man mittels einer Pipette 10—20 ccm heraus, bringt sie in einen Glaskolben, versetzt sie mit 50 ccm reiner Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt aus einer Pipette eine Lösung von Zinnchlorür, welche zuvor mit reinem Kupfer titriert war, einfließen, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden und durch einen großen Überschuß von Salzsäure gelb geworden ist. Das hierzu verbrauchte Volum von Zinnchlorür giebt die in 10 oder 20 ccm enthaltene Kupfermenge an, und hieraus läßt sich die Menge des durch Schwefelwasserstoff gefällten Kupfers berechnen. Multipliziert man letztere mit 0,50393, so erhält man den in der Probe enthaltenen Schwefel.

Es ist ratsam, zugleich mit der Probe ein wenig gekörntes Zink in den Kolben zu bringen. Hierdurch wird Wasserstoff entwickelt, welcher den Schwefelwasserstoff verdünnt und die Entfernung der letzten Spuren desselben erleichtert. Das Zink erleichtert auch den Angriff der Säure auf das Mineral, besonders, wenn dieses bleihaltig ist, weil das wenig lösliche Chlorblei, welches durch die Einwirkung der Salzsäure entsteht, durch das Zink reduziert wird und dann weiter nicht störend wirkt. (C. r. **102**. 1487—89. [21.*] Juni.)

G. Vortmann, *Zur direkten Bestimmung des Chlors neben Brom.* Der Vf. rechtfertigt seine Methode gegen die von Berglund (**85**. 386) dagegen erhobenen Einwürfe. (Ztschr. anal. Chem. **25**. 172—79.)

L. Trant O'Shea, *Das Zurückhalten von Bleisalzen durch Filtrierpapier.* Die Aufmerksamkeit des Vfs. wurde auf diesen Gegenstand gelenkt, als er geringe Mengen Blei in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bestimmen wollte. Obgleich das Wasser vollkommen klar war, zeigte doch das Filtrat durch ein einfaches Filter einen beträchtlich geringeren Bleigehalt, als das unfiltrierte Wasser. Um dieses Verhalten mehr zu untersuchen, wurden verschiedene Papiersorten angewendet. Bei allen Versuchen nahm man eine Lösung von Bleiacetat, welches 6 mg Blei im Liter enthielt, und ließ jedesmal 50 ccm durch ein in der gewöhnlichen Weise bereitetes einfaches oder doppeltes Faltenfilter laufen.

Diese 50 ccm Lösung enthielten demnach 0,3 mg Pb und nach dem Filtrieren durch ein einfaches Filter 0,09—018 mg, durch ein doppeltes nur noch 0,02—0,06 mg, je nach der Papiersorte. Es wurde hierbei deutsches, französisches und englisches Papier benutzt.

Durch nachträgliches Mischen mit reinem Wasser gelang es nicht, das absorbierte Salz auszuwaschen. Ein Filterpapier von Schleicher und Schüll, No. 589, absorbierte während einer Filtration von 50 ccm 0,12 mg Blei. Durch ein erstes Waschen mit 50 ccm Wasser wurden davon 0,02 mg ausgewaschen, durch eine zweite Waschung dagegen nichts mehr. Filtrierte man dieselbe Lösung zweimal durch das Papier, so wurden 0,29 mg Blei absorbiert, wovon sich durch Waschen nichts wieder entfernen ließ.

Die Reaktion findet nicht nur beim Filtrieren statt, sondern auch, wenn man das Papier in eine Bleilösung taucht, doch in geringerem Maße. (Chem. N. **53**. 28. [20.] Mai, London. Chem. Soc.)

N. Dechan, *Nachweis und Bestimmung von Jod, Brom und Chlor.* Um Jod aus einer Lösung, welche die genannten drei Halogene enthält, abzuscheiden, destilliert der Vf. dieselbe mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat (40 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ccm Wasser). Bei Wiederholung der Destillation unter Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure geht nur das Brom über, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu konzentriert ist. Der dazu benutzte Apparat ist so eingerichtet, daß man mittels eines Hahntrichters Wasser nachfließen lassen kann.

Folgendes sind die Resultate:

Jod		Brom		Chlor	
angewendet	berechnet	angewendet	berechnet	angewendet	berechnet
0,01443	0,01441	0,0126	0,01254	0,0123	0,0122
0,0288	0,02833	0,0252	0,0250	0,056	—
0,0576	0,05628	0,0504	0,05009	0,194	—

(Chem. N. **54.** 11. 2. Juli [17. Juni]. London. Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 682—85. August.)

Sigismund Schmitz, *Zur Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohlen und Koks.* Anwendung der KJELDAHL'schen Methode. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 314—18.)

W. Knop, *Über Azotometrie und Azotometer.* Der Vf. beschreibt eine neue verbesserte Form seines Azotometers. Die Verbesserungen beziehen sich auf die Konstruktion des Zersetzungsgefäfses, auf die Verminderung eines Verlustes durch zu stürmische Entwicklung des Stickgases und auf Herstellung gleicher Temperatur des Gases im U-Rohr, Kautschukschlauch und im Zersetzungsgefäfs. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 301—8.)

Arthur Rindell und **F. Hannin**, *Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl's Methode.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 155—56.)

P. Kulisch, *Bestimmung des Stickstoffs im Wein, Most und in der Hefe.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 149—54.)

J. Horbaczewski, *Notiz über die volumetrische Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn und anderen Objekten aus dem Tierkörper.* Der Vf. hat zu der von LUDWIG gegebenen Modifikation der N-Bestimmung im Harn nach DUMAS folgende Modifikationen ersonnen: Der Harn wird zuvor nicht eingeengt, sondern direkt von demselben 3 ccm (bei sehr verdünnten Harnen bis 8 ccm) in das Kupferschiffchen eingefällt, dessen feinpulveriges Kupferoxyd den Harn vollständig aufsaugt; bei schwach sauer oder alkalisch reagierendem Harn fügt man etwas Oxalsäure zu. Das Schiffchen wird in das Verbrennungsrohr eingeschoben, das ebenso gefällt ist und in gleicher Weise successive erhitzt wird, wie bei LUDWIG. Nur ist das aus dem Verbrennungsofen herausragende Ende des Verbrennungsrohres bajonettartig gebogen, zur Aufnahme des Harnwassers, welches verdampft und hier kondensiert wird, um weiterhin in das vor das Absorptionsrohr eingefügte Ventil abzufliefsen. Dauer der Analyse $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden. Die Methode eignet sich auch zur Analyse der Milch, die nach dem Abmessen ins Schiffchen mit Oxalsäure zu versetzen ist, und der Fäces. (Wiener med. Jahrb. 1886. 117; Med. Centralbl. **24.** 590.)

E. Schulze, *Über die Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandteile verwendbar sind.* (Landw. Vers.-Stat. **33.** 124—45.)

H. Hager, *Notizen zur Kramatomethode des Arsennachweises.* Seit seiner ersten Veröffentlichung (**84.** 573) hat der Vf. mehrfach Gelegenheit gehabt, neue Beobachtungen über diese Methode zu machen. Dieselbe läfst vier Modifikationen der Ausführung zu, nämlich:

1. Tropfung auf Messingblech und Erwärmen,
2. Tropfung auf Messingblech und ein Beiseitelegen während $^1/_2$—$1^1/_4$ Stunde,
3. Einsenken eines Messingstreifens in der zu prüfenden Flüssigkeit und Erhitzen auf 50—99° C.,
4. Einsenken des Messingstreifens und mehrstündiges Beiseitestellen bei gewöhnlicher Temperatur.

Es ist ein Versetzen der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit, welche keine Schwermetalle gelöst enthält, mit Salzsäure, um die Reaktion zu fördern, angeraten, doch hat sich herausgestellt, dafs sich die reine Salzsäure des Handels häufig zinnhaltig erweist und sie auf Messing eine Reaktion bewirkt, welche mit der Arsenreaktion Ähnlichkeit hat. Würde man eine zinnhaltige Salzsäure mittels der Kramatomethode auf Arsengehalt prüfen, so würde man auch stets Arsen zu finden glauben. Die für diese Methode zu verwendende Salzsäure ist daher notwendig zuvor auf einen Zinngehalt zu prüfen.

Dies geschieht leicht in folgender Weise: In 15—20 ccm einer mit 2 Volumen Wasser verdünnten Salzsäure stellt man einen reinen blankgeschabten Zinkstab und läfst eine Stunde beiseite stehen. Bei Gegenwart von Zinn bedeckt sich der Zinkstab mit einem grauen matten Überzuge. Man senkt nun den Zinkstab in destilliertes Wasser, zieht ihn heraus, schleudert das ansitzende Wasser ab und trocknet den Beschlag des Stabes über dem Zuge einer sehr schwach brennenden Petrollampe. Ist der Beschlag nur Zinn, so bleibt er grau, ist aber eine Spur Arsen gegenwärtig, so wird er schwarzgrau bis schwarz. Man schabt nun den Beschlag mit einem Messer über glattem Papier ab, giebt ihn in ein enges Reagiergläschen, übergiefst ihn mit 4—5 Tropfen Salpetersäure (30 p. c.) und erwärmt etwas. Es entsteht eine trübe Lösung, welche selbst nicht klar wird, wenn man

weitere 5 Tropfen Salpetersäure hinzusetzt. Beim Stehen bildet sich ein staubähnlicher Belag auf dem Boden des Cylinders.

Ehe man mit der Ausführung der Kramatomethode vorgeht, überzeuge man sich von der Reinheit der hierzu zu verwendenden Salzsäure. Die in der einen oder anderen Modifikation auszuführende Kramatomethode unternehme man mit einer Flüssigkeit, welche 5—15 p. c. Chlorwasserstoff enthält. Die reine Salzsäure des Handels ist die offizinelle, mit 25 p. c. Chlorwasserstoffgehalt. Die zu prüfende Flüssigkeit ist also mit entsprechender Menge dieser Salzsäure zu versetzen. Dafs in vielen Fällen ohne Salzsäure vorgegangen werden kann, hat Vf. bereits in der Pharm. Centralh. 1884 S. 443 und 461 erwähnt, es geht aber die Reaktion bei Gegenwart der Salzsäure leichter und schneller vor sich.

Die erste Modifikation der Kramatomethode erfordert ein Aufsetzen von zwei bis drei Tropfen der zu prüfenden sauren Flüssigkeit auf das blanke Blech und ein gelindes Erwärmen, am besten über dem Zuge einer mit sehr kleiner Flamme brennenden Petrollampe, so dafs ein geringes Abdampfen, aber kein Kochen stattfindet. Ein Verdampfen bis zur Trockene ist meist nicht notwendig. Dann spült man nach ein bis zwei Minuten dauernder Erwärmung mit Wasser ab.

Die zweite Modifikation ist besonders da angewendet, wo es auf den Nachweis minutiöser Spuren Arsen ankommt. Man setzt mittels Glasstabes auf das Blech mehrere einzelne Tropfen und beobachtet von zehn zu fünfzehn Minuten, ob die Basis der Tropfen eine graue oder eine dunkle Farbe zeigt. Tritt erst nach Verlauf einer halben Stunde eine Andeutung eines grauen Farbentones ein, so liegt nur eine schwache Spur (etwa $^1/_{80000}$) Arsen vor. Geht eine Stunde bis zu diesem Punkte vorüber, so liegt eine äufserst minutiöse Spur (etwa $^1/_{250000}$) Arsen vor. Wenn im Verlaufe einer Stunde kein Anzeichen einer Graufärbung eintritt, so ist auch kein Arsen vorhanden, und um dieses nicht zu übersehen, wartet man noch $^1/_4$ Stunde. Während dieser Zeit dürfte ein Verdunsten des Tropfens (bei 15—17° C.) nicht eingetreten sein.

Die graue Farbe ist nur unter der farblosen klaren Flüssigkeitsschicht gut zu erkennen. Mit Wasser abgespült und mit Leinen trocken gemacht, schwindet das Grau bald und wird gelblich. Bei Gegenwart starker Spuren Arsen zeigt der Fleck ein dunkles Grau bis dunkles Braun oder dunkle Permanganatfarbe.

Die Modifikationen drei und vier in Kombination wendet Vf. besonders da an, wo es auf die Gegenwart von Arsen und Antimon ankommt, z. B. bei der Untersuchung der Tapeten, farbiger Zeuge u. s. w.

Der Beschlag nach dem Modus drei und vier auf dem Messingblechstreifen wird durch sanftes Eintauchen in destilliertes Wasser gereinigt und an der Luft getrocknet. Er ist stahlgrau oder dunkelgrau bis schwarz, wenn er hauptsächlich aus Arsen besteht, dagegen hellgrau, wenn hauptsächlich Antimon vorliegt. Ist der Beschlag gleich einem Anhauche, also mehr schwach, so halte man ein bis zwei Minuten hindurch den Bleistreifen in eine kleine Spiritusflamme, so dafs die Länge des Streifens die Länge der Spiritusflamme durchkreuzt. Arsenbeschlag nimmt an der Grenze der Flamme stahlblaue Farbe an, der Antimonbeschlag bleibt dagegen unverändert. Der Arsenbeschlag schwindet an der Stelle, welche die Flamme bespült, allmählich, der Antimonbeschlag sehr langsam oder kaum.

Hat man bei Befolgung der dritten oder vierten Modifikation der Kramatomethode einen starken Beschlag auf dem Messingbleche gesammelt, z. B. aus 20 ccm der Flüssigkeit durch Erwärmen und stundenlanges Beiseitestehen, so kann man denselben durch Abschaben mit einem Messer sammeln, in ein kleines trockenes Reagierglas geben und damit in folgender Weise experimentieren:

Man giebt auf die Partikel zuerst zwei Tropfen Wasser, dann zehn Tropfen reine Salpetersäure (30 prozentige). Nach Verlauf von fünf bis acht Minuten ist Arsen in Lösung übergegangen, nicht aber Antimon, selbst nicht beim Erhitzen. Liegen beide Metalle in einem Beschlage vor, so kann man sie trennen, indem man nach zehn Minuten nach Aufgufs von zwei Tropfen Wasser und zehn Tropfen Salpetersäure mit Wasser verdünnt aufkocht und nach dem Absetzenlassen die Flüssigkeit dekantierend in ein Filtrum giebt. Den aus Antimon bestehenden Rückstand bringt man durch Übergiefsen mit etwa drei Tropfen Salpetersäure und 1 ccm Salzsäure unter Erhitzen in Lösung, um durch weitere Reaktionen das Antimon zu konstatieren.

Metalle wie Eisen, Blei, Kupfer, Wismut, Wolfram etc. dürfen in der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit nicht vertreten sein. Wismut, Blei, Kupfer, selbst Ferrosalze geben auf dem Messing (nach der zweiten Modifikation der Kramatomethode vorgegangen) Flecke, welche man für Arsen halten könnte. (Pharm. Centralh. **27**. 338—40.)

N. Huss, *Modifiziertes Verfahren der Sonnenschein'schen Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisen und Stahl.* (Ztschr. anal. Chem. **15**. 319—26.)

C. Meineke, *Untersuchungen über die Bestimmung des Phosphors im Stahl und Eisen.* 1. Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung und Bestimmung als pyrophosphormolybdänsaures Molybdänoxyd. In den bei nicht zu hoher Temperatur gefällten Molybdänniederschlägen sind Phosphor und Molybdän stets im Verhältnis von 1 : 12 enthalten. Bei hoher Fällungstemperatur kann die Menge des Molybdäns wohl gröfser, in keinem Falle aber kleiner werden, als diesem Verhältnis entspricht; ferner zeigt der Vf., dafs die Menge des geglühten Niederschlages, mit Berücksichtigung eines Gehaltes desselben von 1,754 p. c. Phosphor mit grofser Sicherheit der Berechnung zu grunde gelegt werden kann, um so mehr, als infolge der Geringwertigkeit der Koeffizienten durch kleine Mengen Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Filterasche etc., das Resultat nicht merklich geändert wird.

Auf einen Siliciumgehalt des Eisens braucht bei der Molybdänfällung keine Rücksicht genommen zu werden. Die Bestimmung des Phosphors in einem siliciumhaltigen Eisen ist fast ebenso schnell (in 2—3 Stunden) auszuführen, wie in siliciumfreiem Flufseisen. (Rep. anal. Chem. **6.** 303—13 u. 325—28.)

R. Fresenius, *Über die Bestimmung der Arsensäure und Borsäure in Mineralwässern.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 202—204.)

V. Eggertz, *Noch einmal über Kohlenstoffbestimmung im Eisen.* I. Über die Jodmethode. II. Über kolorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen. III. Über Cement- und Härtungskohle. (Berg- u. H.-Ztg. **45.** 277—80. 289—91 u. 303—305.)

Thom. Bailey, *Analyse von Legierungen und Mineralien, welche schwere Metalle, Selen, Tellur etc., enthalten.* Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle teilen sich bei der Analyse bekanntlich in zwei Gruppen, von denen die eine in alkalischen Sulfiden löslich, die andere darin unlöslich ist. Die auf solche Weise durch Extraktion mittels Schwefelammonium auszuführende Trennung wird in der qualitativen Analyse häufig, in der quantitativen aber nicht angewendet, und zwar wegen der Schwierigkeit, beide Arten von Sulfiden vollständig zu trennen. Der Vf. findet, dafs es besser ist, die Fällung derjenigen Metalle, welche Thiosalze bilden, zu verhüten, wodurch sich eine genaue Trennung erzielen läfst. Das empfohlene Verfahren besteht darin, Schwefelwasserstoffgas durch eine siedende Lösung der Metallsalze zu leiten, welche mit Citronensäure, Weinsäure und Natron versetzt ist. (Chem. N. **54.** 11. 2. Juli. [17. Juni.] London Chem. Soc.)

H. Joshua Phillips, *Über die Bestimmung von kaustischen und kohlensauren Alkalien nebeneinander.* Die Methode beruht auf der Thatsache, dafs frisch gefälltes $BaCO_3$ dieselbe Menge Normalsäure zur Lösung verlangt, als nötig ist zur Neutralisation seines Äquivalents von Na_2CO_3 in Lösungen. 1 g (oder bei geringerem Prozentgehalt mehr) wird in einer Flasche in 150 ccm destillierten Wasser gelöst, welches behufs Austreibung von Kohlensäure zuvor ausgekocht worden ist. Dann setzt man von einer klaren Lösung Bariumchlorid genau soviel hinzu, als nötig ist, die gebundene Kohlensäure zu fällen, erhitzt zum Sieden, verschliefst die Flasche und läfst abkühlen. Nach vollständiger Fällung des Bariumcarbonats setzt man einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn hinzu und mischt das Ganze. Nun wird Normalsalzsäure aus einer Bürette so lange zugesetzt, bis ein letzter Tropfen die Lösung vollkommen entfärbt und das Volum der verbrauchten Säure notiert. Hierauf läfst man noch soviel Normalsalzsäure nachfliefsen, dafs das Bariumcarbonat eben gelöst ist und setzt schliefslich einige Kubikzentimeter im Überschufs zu und notiert die hierzu verbrauchte Säuremenge ebenfalls. Der Überschufs von HCl wird mit Normal-Na_2CO_3 zurücktitriert, bis die rote Farbe wieder auftritt. Die Gesamtmenge der verbrauchten Säure minus dem Volum, welches zur Neutralisation des Hydrates erforderlich war, entspricht der in der Substanz vorhandenen gebundenen Kohlensäure. (Chem. N. **54.** 28.)

K. J. Bayer, *Zur Bestimmung der Thonerde durch Titration.* Einige Mitteilungen über die Ausführung der früher (**86.** 124) beschriebenen Methode. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 180—83.)

E. B., *Thonerdebestimmung in Aluminaten.* Der Vf. führt bereits seit drei Jahren die von K. J. Bayer in der vorstehenden Notiz erwähnte Methode aus und teilt darüber seine Erfahrungen mit, dafs er beinahe 1000 Analysen seitdem gemacht hat. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 183—86.)

E. B., *Über Sodatitration bei Gegenwart von Thonerde, Vanad und Wolframsäure.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 186—87.)

G. H. Bailey, *Über eine Methode zur Trennung und Bestimmung des Zirkoniums durch Wasserstoffsuperoxyd.* Der Vf. hat das Zirkon mittels Wasserstoffsuperoxyd in verschiedenen Gemischen bestimmt, welche Eisen, Titan und Niob enthielten, und fand,

dafs, wenn das Zirkon höchstens 2,3 p. c. der Mischung beträgt, die Resultate genau sind. Die bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Eisen oder Titan niedergeschlagene Zirkonerde enthielt nicht eine Spur jener Elemente. Es entsteht hierbei in der Regel das Zirkonpentoxyd Zr_2O_5, doch wurde noch ein höheres Oxyd ZrO_3 erhalten, welches wahrscheinlich identisch mit dem von CLEVE beschriebenen ist. Die getrockneten Oxyde haben nahezu die Zusammensetzung $Zr_2O_5.4H_2O$ und $ZrO_3.5H_2O$, doch entwich bei 100° etwas Sauerstoff. Demnach besitzt das Produkt keine bestimmte Zusammensetzung. Bei 15° getrocknet, verliert das höhere Oxyd keinen Sauerstoff und ist offenbar beständiger als das Pentoxyd.

Verdünnte Mineralsäure und Essigsäure, welche frisch gefällte Zirkonerde leicht lösen, wirken auf diese Oxyde erst nach langem Erhitzen ein. (Chem. N. **53**. 160. 28. [20.] Mai, London, Chem. Soc.; LIEB. Ann. **232**. 352—57.; Journ. Chem. Soc.. **49**. 481—486.)

Ed. Donath und **R. Jeller**, *Zur Bestimmung von Eisenoxyd neben Thonerde.* Glüht man Eisenoxyd in einem bedeckten Porzellantiegel mit Zinkstaub oder feinst gefeiltem Zink, so erfolgt bald eine energische Reaktion, die sich mitunter selbst durch ein durch die Tiegelwände wahrnehmbares Erglühen bemerkbar macht. Das Eisenoxyd wird vollständig zu metallischem Eisen reduziert, und die unter der weifsen Decke von gebildetem Zinkoxyd befindliche grauschwarze, schwammige Masse löst sich in mäfsig verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure auf 2—3 Tle. Wasser) selbst in der Kälte, sehr rasch aber beim Erwärmen auf. Man erzielt auf diese Weise rasch eine das Eisen schon als Oxydul enthaltende schwefelsaure Lösung, welche nach entsprechender Verdünnung sofort mit Chamäleon titriert werden kann.

Um nun auf die geschilderte Art das Eisenoxyd neben Thonerde zu bestimmen, wird der beim Gang der Analyse erhaltene, aus beiden Körpern bestehende, zerriebene Rückstand in einem Porzellantiegel mit ungefähr dem gleichen Volum Zinkstaub oder feinster Zinkfeile gemischt, mit einer kleinen Menge letzterer überschichtet und nach dem Bedecken des Tiegels fünf bis acht Minuten lang heftig geglüht. Die erkaltete, leicht aus dem Tiegel entfernbare Masse wird nun in einen etwas geräumigen Kolben gebracht, die am Tiegel und Deckel haftenden Reste werden durch einfaches Übergiefsen mit der, wie angegeben, verdünnten Schwefelsäure weggelöst, in den Kolben gespült und der Inhalt des letzteren nach weiterem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Kochen gebracht. Es ist hierbei nicht einmal nötig, den Kolben mit einem mit KRÖNIGschem Ventil versehenen Pfropfen zu verschliefsen, da die Lösung in längstens zehn bis fünfzehn Minuten ohne jedwede Oxydation erfolgt, wie die vorgenommenen Prüfungen mit Rhodankalium gezeigt haben.

Was das angewandte Zink betrifft, so ist Zinkstaub wegen energischer Reaktion und nachheriger rascherer Auflösung vorzuziehen. Der käufliche Zinkstaub enthält jedoch immer nicht unbeträchtliche Mengen von Eisen und anderen Chamäleon reduzierenden Substanzen, deren Gehalt vorher auf selbstverständliche Weise bestimmt und vom Resultat in Abzug gebracht werden mufs, (der von Vff. benutzte Zinkstaub enthielt 0,23 p. c. an Chamäleon reduzierenden Substanzen) was eine Wägung des verwandten Zinkstaubes notwendig macht. Da Thonerde und Chromoxyd durch Glühen mit Zink nicht reduziert werden, so dürfte sich das Verhalten des Eisenoxydes auch zur gewichtsanalytischen Trennung der genannten Körper, analog der Methode von RIVOT, eignen. (Ztsch. anal. Chem. **25**. 361—63. Leoben.)

Kleine Mitteilungen.

Natürliches Gas (vergl. **85**. 764). Es wird oftmals darauf aufmerksam gemacht, dafs die den Gasanstalten durch das Petroleum und das elektrische Licht entstehende Konkurrenz mittels ausgedehnterer Anwendung des Gases zu Heizzwecken abgewehrt werden könne. In dieser Hinsicht sind in neuerer Zeit eine Anzahl sinnreicher Apparate konstruiert worden, welche die Anwendung des Gases in der Haushaltung erleichtern. In den Vereinigten Staaten Nordamerikas beginnt diese Reformbewegung durch eine natürliche Fundgrube in Flufs zu kommen, nämlich durch die Erbohrung von Naturgasquellen. Es stellt sich immer deutlicher heraus, dafs der Boden der Vereinigten Staaten mit brennbarem Gas erfüllte Höhlungen birgt, deren Ausdehnung diejenige des Petroleumgebietes zu übertreffen scheint. Ein Teil der Staaten, New-York, Pennsylvanien, Westvirginien und Ohio sind förmlich unterminiert, und wer hier die Sonde an-

legt, stöfst in der Regel in Tiefen von 800—1600 Fufs auf anscheinend unerschöpfliche Gasvorräte, welche, sobald das Thor ihres Gefängnisses erbrochen wird, mit bisweilen unbezwinglicher Gewalt aus dem Bohrloche herausströmen. In der Umgegend von Pittsburg allein hat man bisher gegen 50 Gasquellen erbohrt, deren tägliche Produktion auf 70—80 Millionen Kubikfufs geschätzt wird. Im Gasbezirke liegen aufserdem an 500 weitere Bohrlöcher, die sich allerdings in bezug auf Ausgiebigkeit mit den erstgenannten nicht messen können, deren Produktion indessen an 100 Millionen Kubikfufs täglich beträgt, und es dürfte sich die Zahl dieser Gasquellen noch mehren, da sich die Spekulation mit amerikanischer Energie auf das neue, ausgiebige Feld geworfen hat. Das neue Brennmaterial hat in den betreffenden Gegenden eine förmliche Umwälzung hervorgerufen. Aus den Privathäusern hat es bereits in vielen Fällen die Kohle verdrängt. Man leitet Heizgas in das Haus, wie es sonst mit dem Leuchtgas geschieht, und verbrennt es in offenen Gaskaminen, wobei man die Röhren, aus denen das Gas strömt, meist mit Asbest bedeckt, welcher sogleich ins Glühen gerät, den Raum mit angenehmem Licht erfüllt und bedeutende Hitze entwickelt. In gleicher Weise haben sich namentlich die Besitzer von Hüttenwerken die reiche Naturgabe zunutze gemacht und dadurch vielfach bedeutende Ersparnisse erzielt. Allerdings erfordert das Gas eine bei gröfserer Entfernung immerhin kostspielige Kanalisation; dieser Brennstoff ist jedoch an sich wohlfeiler als Kohle und, was die Hauptsache ist, er transportiert sich selbst. Auch sollen die mit Gas geheizten Hochöfen ein besseres Eisen liefern, als die mit Steinkohle arbeitenden. Ebenso rühmen die Amerikaner das mittels Naturgases erzeugte Glas. Anfangs hat es allerdings einige Mühe gekostet, das aus der Erde strömende Gas zu bändigen; auch ist der Druck in den Bohrlöchern je nach der Tageszeit ein verschiedener, und es galt, solche Unterschiede auszugleichen. Diese Schwierigkeit hat man indessen durch das Anbringen automatischer Ventile ziemlich überwunden, und es hat sich infolge dessen der Fall selten ereignet, dafs die Leitungen platzten oder leck wurden. An einigen Orten verwendet man auch das Naturgas zur Beleuchtung, indem man es mit Luft vermischt; doch überwiegt die Verwendung zu Heizzwecken. Dieses Gas ist fast geruchlos, weshalb man sich früher vor dessen Explosionen bei unbemerktem Ausströmen fürchtete; jetzt ist man damit beschäftigt, dem Gase einen Geruch künstlich beizubringen. In der Stadt Findley wurde es zuerst allgemein zur Beleuchtung, auch der Strafsen, ebenso zum Heizen, Kochen und Maschinenbetrieb, eingeführt, so dafs daselbst jedes andere Heiz- und Brennmaterial überflüssig geworden ist.

Drei grofse und eine Reihe von kleineren Gesellschaften beschäftigen sich in jenen Gegenden nunmehr mit der Ausbeutung des Gases, für welches angeblich bereits über 600 engl. Meilen schmiedeeiserne Leitungsröhren gelegt sein sollen, von denen etwa die Hälfte der Philadelphia-Gesellschaft gehört. Der Preis des Gases ist besonders bei grofser Abnahme sehr gering; für häusliche Zwecke soll er nur 10 Cents per 1000 Kubikfufs betragen, so dafs die Kohle dort bedeutend im Preise gesunken ist. Was schliefslich nicht verwendbar ist, wird dann einfach im Freien verbrannt, welches Schauspiel zur Nachtzeit einen grofsartigen Effekt darbieten soll. Übrigens wird in den Gasdistrikten bereits die Frage aufgeworfen, wie lange der Vorrat an natürlichem Gas vorhalten werde, und was schliefslich mit den kostspieligen Rohrleitungen anzufangen wäre. In dieser Hinsicht wurde vorgeschlagen, die Leitungen später auch für Wassergas zu verwenden, dessen Herstellung aus Kohlenabfällen in jenen kohlenreichen Gegenden keine besonders grofsen Kosten verursachen, welches dagegen wie das natürliche Gas viele Annehmlichkeiten darbieten würde. (Metallarbeiter. 1886. 108; Rep. anal. Chem. **6**. 356—57.)

Wolf'sche Sicherheitslampe. Dieselbe ist eine Benzinlampe, die mit Vorrichtung zum Anzünden im verschlossenen Zustande und mit Magnetverschlufs versehen ist. Der Brand von Benzin, welches nur in solchen Mengen in die Lampe gebracht wird, dafs es einen in derselben enthaltenen porösen Stoff tränkt, ohne abgegossen oder zu anderen Zwecken verwendet werden zu können, gewährt gegen Ölbrand ein bedeutend helleres Licht. Die Helligkeit der Flamme kann durch eine mittels einer am Boden der Lampe angebrachten Schraube verstellbare, dieselbe umschliefsende Röhre leicht reguliert, resp. das gänzliche Auslöschen derselben herbeigeführt werden. Der Hauptvorzug liegt aber darin, dafs die Wiederanzündung der erloschenen Lampe ermöglicht ist, ohne ein Öffnen derselben zu erfordern. Zu diesem Zwecke ist innerhalb der Lampe ein kleines Friktionsfeuerzeug angebracht, dessen Zündpillen auf einem Papierstreifen, 75 an der Zahl, sich befinden, der im aufgerollten Zustande in den verhältnismäfsig einfachen Apparat eingeschoben wird. Durch die Bewegung eines ebenfalls am Boden angebrachten Knopfes kann die Explosion je einer Zündpille herbeigeführt und dadurch die Wiederanzündung der vom Dochte der Lampe ausströmenden Benzindämpfe sicher bewirkt werden. Diese Vorrichtung, welche anfangs mit einigen Schwierigkeiten in der praktischen Anwendung zu kämpfen hatte, wirkt jetzt mit einer Sicherheit, die nichts zu wünschen übrig läfst. Ein Zündstreifen, der ein 75 maliges Anzünden der Lampe gestattet, kostet nur wenige Pfennige, ist also billiger, als die zuerst hierzu verwandten Streichzündhölzer. Die Füllung der Lampen über Tage geschieht durch einen vom Erfinder der Lampen gelieferten Füllapparat, der jede Gefahr beseitigt. Die Lampe hat bereits auf vielen Gruben des Oberbergamtsbezirkes Dortmund Eingang gefunden. Auf einem

Bergwerke, auf welchem dieselbe seit etwa einem Vierteljahre ausschließlich in Anwendung steht, haben seit einiger Zeit die sonst mehrfach vorgekommenen kleinen Explosionen schlagender Wetter gänzlich aufgehört, ein Umstand, der am besten für eine praktische Brauchbarkeit der Lampe spricht. (Österr. Ztschr. **34.** 472—73.)

Über den Blutfarbstoff und seine Beziehungen zu anderen Farbstoffen des tierischen Körpers. Über den Farbstoff des Blutes, welchem die wichtige Funktion zukommt, allen Teilen des Körpers den nötigen Sauerstoff zuzuführen, sind in letzter Zeit einige beachtenswerte Untersuchungen, besonders von M. Nencki und seinen Schülern, mitgeteilt worden, denen wir das Wissenswerteste hiermit entnehmen.

Der Blutfarbstoff (Oxyhämoglobin) läßt sich durch Auflösen der roten Blutkörperchen in sehr verdünntem Alkohol und gute Abkühlung der Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten; die lufttrockenen Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° verlieren. Das Oxyhämoglobin enthält lose gebundenen Sauerstoff, welchen man den Lösungen, (schwieriger den Krystallen) durch Erwärmen und Auspumpen mit der Luftpumpe, noch leichter durch Reduktionsmittel, entziehen kann. Den von diesem lose gebundenen Sauerstoff befreiten Farbstoff nennt man einfach Hämoglobin, wohl auch reduziertes oder venöses Hämoglobin. Das Oxyhämoglobin ist in Wasser leicht löslich, und die Lösungen haben eine blutrote Farbe. Die Lösungen des Hämoglobins haben eine dunklere, purpurrote bis violette Farbe. Auch das Hämoglobin ist, bereits früher von Hüfner, neuerdings auch von Nencki und Sieber (Ber. Chem. Ges. **19.** 128) in krystallinischem Zustande gewonnen worden. Die Krystalle sind aber schwer erhältlich, da sie leicht zerfließen und bei Luftzutritt wieder in Oxyhämoglobin übergehen. Das Hämoglobin des Blutes beladet sich in der Lunge mit Sauerstoff, giebt diesen während des Kreislaufes im Körper wieder ab und beginnt dann das Spiel von neuem. Das Blut der Arterien enthält daher Oxyhämoglobin, das der Venen neben diesem mehr oder weniger Hämoglobin.

Die Blutfarbstoffe verschiedener Tiere zeigen Abweichungen in ihrer Krystallform, dem Krystallwassergehalte, der Löslichkeit und der Zusammensetzung. Trotz ihres guten Krystallisationsvermögens sind diese Körper sehr kompliziert zusammengesetzt, sie besitzen ein sehr grofses Molekulargewicht. Nach den Untersuchungen Hüfner's und einiger anderer Forscher hat das Hämoglobin aus Hundeblut die Zusammensetzung $C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{189}$, das Pferdehämoglobin $C_{550}H_{852}N_{149}S_2FeO_{149}$.

Nach neuerdings veröffentlichten Untersuchungen von O. Zinoffsky (Ztschr. für physiol. Chem. **10.** 16) kommt dem Pferdehämoglobin folgende Zusammensetzung zu:

$$C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}.$$

Das Oxyhämoglobin geht in Berührung mit Wasser nach und nach von selbst, sehr leicht aber bei Anwendung schwach oxydierender Reagenzien in eine isomere oder polymere Modifikation, das Methämoglobin, über, welche eine mehr braune Farbe besitzt und von Hüfner ebenfalls krystallinisch erhalten worden ist. In diesem ist der Sauerstoff fester gebunden, als im Oxyhämoglobin. Neuerdings hat H. Nencki eine dritte Modifikation des Blutfarbstoffes erhalten, welche zwar schon frühere Forscher unter den Händen gehabt, welche sich aber der weiteren Beachtung entzogen hat. Er giebt dem Körper den Namen Parahämoglobin. Dasselbe entsteht aus dem Oxyhämoglobin durch Behandlung mit starkem Alkohol; es ist krystallinisch, besitzt die Farbe des Oxyhämoglobins, enthält aber nur halb so viel Krystallwasser als dieses und ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Methämoglobin vermochte Nencki nicht in diese Verbindung überzuführen. N. glaubt, dafs die leichte Unwandelbarkeit des Hämoglobins in isomere oder polymere Verbindungen auf die Anwesenheit von Aldehydgruppen (COH—) in dem Molekül zurückzuführen sei, und dafs diese Polymerisationen denen der Aldehyde selbst an die Seite zu stellen seien. Die Vermutung, daß die Eiweißstoffe eine grofse Anzahl dieser Gruppen enthalten möchten und darin ihre leichte Veränderlichkeit zu suchen sei, war auch von Löw schon früher ausgesprochen worden. Die Wärme, sowie die meisten chemischen Agenzien bewirken bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des Blutfarbstoffes in koaguliertes Eiweifs und Hämatin.

Hoppe-Seyler nimmt eine Spaltung in Eiweiß und Hämochromogen an, welcher Stoff aber nicht erhältlich sei, da er sofort von dem Sauerstoffe der Luft zu Hämatin oxydiert oder bei Abschlufs von Sauerstoff durch Säuren in Hämatoporphyrin verwandelt werde. Bei der Zersetzung des Hämoglobins durch konzentrierte Salpetersäure erhielt Nencki Paranitrobenzoësäure, denselben Stoff bekam er bei gleicher Behandlung aus den reinen Eiweißstoffen, wie Globulin, Caseïn und Serumeiweifs.

Obgleich der Blutfarbstoff sehr leicht zersetzlich ist, so kann er doch auch Veränderungen ohne Sprengung der ganzen Moleküle erleiden. So kann man dem Oxyhämoglobin ein Molekül Sauerstoff (den lose gebundenen Anteil) entziehen und durch Kohlenoxyd oder Stickoxyd ersetzen. Die giftige Wirkung des Kohlenoxydes auf den Organismus beruht auf der Verdrängung dieses Sauerstoffes im Oxyhämoglobin durch Kohlenoxyd.

Es war schon lange bekannt, dafs der Blutfarbstoff sehr leicht in Eiweifs und einen Farb-

stoff, das Hämatin, zerfalle, es war jedoch nicht möglich, diesen letzteren selbst rein darzustellen. Erst als TEICHMANN durch Einwirkung von Eisessig und wenig Kochsalz auf Blut beim Erwärmen einen krystallinischen Körper, Häminkrystalle oder TEICHMANN'sche Krystalle (welche noch jetzt bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zum Nachweis von Blut dienen) erhalten hatte, konnte der Untersuchung dieser Substanzen mit mehr Aussicht auf Erfolg näher getreten werden.

Besonders hat HOPPE-SEYLER in dieser Richtung mit Erfolg weiter gearbeitet.

Neuerdings haben NENCKI und SIEBER eine einfache Methode zur Darstellung des Hämins gegeben, indem sie Blutpulver mit salzsäurehaltigem Amylalkohol in der Siedehitze extrahierten; beim Erkalten krystallisiert aus dem Filtrate das Hämin als Doppelverbindung mit Amylalkohol aus. Bei 135° getrocknet, verliert es den Amylalkohol vollständig und ist dann nach der Formel $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$ zusammengesetzt.

Das aus dem Blute verschiedener Tiere hergestellte Hämin besitzt die gleiche Zusammensetzung, so dafs man annehmen kann, die Verschiedenheiten der Blutfarbstoffe selbst basieren auf Verschiedenheiten der angelagerten Eiweifsstoffe.

Durch Auflösen des Hämins in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure wird reines Hämatin in amorphem Zustande gewonnen, welches sich bezüglich seiner Zusammensetzung vom Hämin dadurch unterscheidet, dafs es an Stelle von Chlor ein Hydroxyl eingetauscht hat. Es hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$. Einige Forscher halten das Hämin einfach für das chlorwasserstoffsaure Salz des Hämatins.

Durch Auflösen von Hämin in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen durch Wasser erhält man das Hämatoporphyrin, welches eisenfrei ist und nach NENCKI und SIEBER folgende Zusammensetzung hat: $C_{32}H_{34}N_4O_5$; es würde aus dem Hämatin unter Austritt von Eisen und Eintritt der Elemente des Wassers entstehen.

In der Galle finden sich neben einigen noch wenig untersuchten Farbstoffen besonders Bilirubin und Biliverdin, welche in naher Beziehung zu einander stehen. Man kann das Bilirubin durch einfache chemische Prozesse in Biliverdin überführen. Das Biliverdin ist ein dreimal hydroxyliertes Bilirubin. Die Zusammensetzung des Bilirubins ist: $C_{32}H_{36}O_6N_4$, die des Biliverdin $C_{32}H_{33}(OH)_3N_4O_6$.

Aus physiologischen Betrachtungen ergab sich schon lange eine nahe Beziehung zwischen Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff, aber die chemische Forschung vermochte den Übergang des einen in den anderen nicht aufzuklären.

Überall da, wo Blut im lebendigen Körper aus den Gefäfsen in das umgebende Gewebe austritt, finden sich in diesem extravasierten Blute mikroskopische Krystalle eines Stoffes, den man mit dem Namen „Hämatoidin" belegt hat. Über die Identität des Hämatoidins mit Bilirubin ist viel diskutiert worden, nach Analysen jedoch von ROBIN und RICHE, sowie nach Untersuchungen anderer Forscher über Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform etc., scheint es nicht mehr zweifelhaft, dafs Bilirubin und Hämatoidin völlig identisch sind. Der Übergang von Hämatin in Bilirubin geschähe dann unter Abspaltung von Eisen und Aufnahme der Elemente des Wassers.

Somit wäre denn erwiesen, dafs aus extravasiertem, also abgestorbenem, Blut Gallenfarbstoff entsteht. MINKOWSKI und NAUNYN haben jedoch gefunden, indem sie bei Tieren künstlich sehr starke Galleausscheidung hervorriefen, dafs stellenweise die Zellen der Leber dann sehr reich an Blutkörperchen werden, und dafs in diesen Zellen ein Übergang des Blutfarbstoffes in Gallenfarbstoff stattfindet. Durch frühere Versuche von STERN war bereits nachgewiesen worden, dafs in der Leber in der That Gallenfarbstoff gebildet und nicht blofs ausgeschieden wird. MINKOWSKI und NAUNYN haben dies ebenfalls bestätigen können, indem nach Exstirpation der Leber Gallenfarbstoff im Harne nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Auch die Bildung von Gallensäuren war aufgehoben; Bildung von Gallenfarbstoff im Blute selbst liefs sich nie konstatieren.

Wenn schon nach den besprochenen Untersuchungen kein Zweifel herrschen kann, dafs die Gallenfarbstoffe unter Abspaltung von Eiweifs aus dem Blutfarbstoffe entstehen, somit also die Frage nach der Existenz eines engeren Zusammenhanges zwischen beiden in bejahendem Sinne entschieden wurde, so hat andererseits die Ansicht, dafs die Melanine, eine weitere Klasse von Farbstoffen des Tierkörpers, in naher Beziehung zum Blutfarbstoffe ständen, nach den Untersuchungen von BERDEZ und NENCKI keine Bestätigung erfahren können. Mit dem Namen „Melanin" bezeichnet man den Farbstoff der Regenbogenhaut und schwarzen Augenhaut, den Farbstoff der Haut, der Haare, der Sepia, sowie verschiedene pathologische Farbstoffe, wie sie bei gelbem Fieber, Cholera, Bronzekrankheit, Pigmentgeschwülsten etc. auftreten. Man hielt früher die Melanine verschiedenen Ursprungs für identisch, diese Ansicht wurde aber bald verlassen. Die Meinung aber, dafs diese Farbstoffe vom Blutfarbstoff sich ableiten, ist noch allgemein verbreitet. BERDEZ und NENCKI (l. c.) sowie SIEBER haben nun eine Reihe derartiger Melanine in reinem Zustande dargestellt und untersucht und haben gefunden, dafs wohl bezüglich der chemischen Zusammensetzung unter denselben selbst ein naher Zusammenhang zu konstatieren sei, dafs aber ein Zusammenhang zwischen Blutfarbstoff und diesen Farbstoffen nicht bestehen könne, denn die Melanine enthalten Schwefel (bis zu 10 p. c.), aber kein Eisen, während das

Hämatin wohl Eisen, aber keinen Schwefel enthält. Es scheint dagegen durch weitere Versuche der angegebenen Forscher hervorzugehen, daſs diese Farbstoffe direkt aus den Eiweiſsstoffen des Körpers entstehen. Die Vff. weisen noch besonders darauf hin, wie es sich hier wieder von neuem zeige, daſs aus einem uns unbekannten Anlaſs und unter bis jetzt unbekannten Bedingungen aus dem Eiweiſs im Organismus die verschiedensten, in keiner chemischen Beziehung zu einander stehenden Produkte gebildet werden können. (Naturf. **19.** 297—99.)

Wirkung von abwechselnder Hitze und Kälte auf Metalle, von E. Wehrenfennig. Es ist bekannt, daſs glühende Eisen- oder Stahlstäbe, wenn sie plötzlich abgekühlt werden, an Länge verlieren, also schwinden, während beim Guſseisen und Kupfer das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten ist. Vf. hat in dieser Richtung Versuche angestellt in Verbindung mit genauen Messungen, deren Resultate sich nach dem Org. f. d. Fortschr. d. Eisenbahnwesens, wie wir dem Metallarbeiter entnehmen, wie folgt, gestalten.

Schmiedeeisen. Die Versuche wurden mit Rundstäben von 60 mm Durchmesser abnehmend bis zu Draht von 1 mm Stärke gemacht, dann mit Flacheisen und Platten bei verschiedenen Wärmegraden, und ergaben:

1. Höhere Temperaturen erzeugen eine gröſsere Schwindung, als niedere; z. B. ein Stab von 26 mm im Quadrat erfuhr eine Schwindung von 0,023 p. c., nachdem derselbe auf 300° C. erhitzt und dann in Wasser abgekühlt worden war. Eine Temperatur von 400° C. ergab eine Längenabnahme von 0,087 p. c. 2. Rasche Abkühlung und schnelle Steigerung der Temperatur vermehrt die Verkürzung. 3. Die Dauer der Erhitzung beeinfluſst stark die Kontraktion. 4. Die Form des Metalles ist von wesentlichem Einflusse, wie folgende Resultate zeigen:

	Durchmesser		Prozent	
Rundstäbe	60 bis 40 mm	schwanden um	0,069	Mittel aus 30 Versuchen
	20 bis 17 mm	„	0,065	
	8 bis 5 mm	„	0,066	
	3 bis 1,5 mm	„	0,025.	

Der Draht nimmt somit an Länge zu. Bei zwei Eisenplatten von 13 mm und 15 mm Stärke schwand die erstere in der Länge und Breite, nahm aber in der Dicke zu, während die letztere in allen Dimensionen zunahm.

Stahl. Gewöhnlicher Stahl verhält sich in ähnlicher Weise wie Schmiedeeisen unter dem Einflusse von Hitze und Kälte, jedoch zeigen einige Stahlsorten bei dieser Behandlung weder eine merkbare Vergröſserung noch Verkleinerung. Die Resultate eines Versuches, welcher dreimal mit einem Stahlstabe von 55 und 30 mm Querschnitt ausgeführt wurde, ergaben eine Verkürzung nach der

			Prozent
1.	Erhitzung und Abkühlung	in der Luft um	0,001
2.	„	im Wasser	0,125
3.	„	„	0,107
4.	„	„	0,096
		zusammen	0,329.

Kupfer. Ein 1,8 m langer Kupferstab mit einem Durchmesser von 55 mm wurde gleichzeitig mit einem Eisen- und einem Kupferdrahte von 2,5 mm Stärke auf eine hohe Temperatur gebracht und dann in Wasser abgekühlt mit folgenden Ergebnissen: Der Kupferstab dehnte sich um 3,3 mm, der Kupferdraht um 7,5 mm und der Eisendraht um 4 mm aus.

Guſseisen in Form von Stäben. Die Versuche ergaben bei Abkühlung in der Luft oder im Wasser eine Längendehnung von 0,05 p. c. (Organ für d. Fortschr. des Eisenbahnwesens; Pol. Notizbl. **41.** 203.)

Verwertung der Thomasschlacken, von F. W. Martino. (E. P.). Die Thomasschlacke soll gepulvert, mit 1—4 p. c. saurem Alaunkuchen gemischt und geglüht werden. Dieses saure Pulver wird in Abwässer gerührt; das durch Absetzen geklärte Wasser soll dann nochmals mit gepulverter Schlacke erhitzt und nach dem Abziehen von dem Niederschlage unter Zusatz von Schlacke und Kalk gekocht werden, um das Ammoniak zu gewinnen. Die Niederschläge aus den drei Behältern sollen schlieſslich, mit Schwefelsäure aufgeschlossen, zum Düngen verwendet werden. (Österr. Ztschr. **34.** 506.)

Inhalt: Athanasesco, Krystallisierte basische Sulfate des Eisens, Nickels, Urans, Kobalts, Quecksilbers und Wismuts 666. — Baessler, A., Hydrochinon 671. — Bailey, G. H., Best. der Zersetzungstemperatur von Salzen 658; Analyse des Koppits 675; Best. d. Zirkoniums 682. — Bailey, Th., Legierungen u. Mineralien 682 — Barbier, P., u. L. Roux, Einw. d. Wärme a. Ketone 675. — Bauer, A., u. K. Hazura, Hanfölsäure 668. — Bayer, K. J. Best. der Thonerde durch Titration 682. — Bensemann, R., Absorptionsvorlage 677; Extraktion von Alkohol etc. 677. — Bloxam, C. L., Darst. von Ferraten 661. — Blutfarbstoff und seine Beziehungen zu anderen Farbstoffen des tieren Körpers 685. — Bolton, H. C., Darst. von Kalium- und Natriumsuperoxyd 661. — Breslauer, M., Chemische Beschaffenheit der Luft in Brandenburg a. H. 661. — Colson, A., Einige Annäherungen zwischen Chemie und Physik 660. — Crookes, W., Neues Element im Samarskit 660. — Czapski, S., Mikrometerbewegung an den Zeiss'schen Stativen 678. — Dafert, F. W., Thermoregulator 658; Heber 658. — Dechan, N., Nachweis von Jod, Brom und Chlor 679. — Ditte, A., Einw. d. Vanadinsäure auf alkal. Haloidsalze 668. — Donath, Ed., und R. Jeller, Best. von Eisenoxyd neben Thonerde 683. — Dufet, H., Krystallform des pyrophosphorsauren u. hypophosphorsauren Natrons 664. — Eakins, L. G., Allanit und Gadolinit 675. — E. B., Best. der Thonerde in Aluminaten 682; Sodatitration 682. — Eckenroth, H., Doppelverbind. des Harnstoffes 672. — Egger, E., Wasser der Nahe 676; Hydrologie von Rheinhessen 676. — Eggertz, W., Kohlenstoffbestimm. im Eisen 682. — Fabre, Ch., Umwandlungswärme des glasigen Selens beim Übergange in metall. Selen 659; Therm. Untersuch. über die Selenide 660; Selenide der Alkalierdmetalle 660. — Fousserau, G., Zersetzung des Ferrichlorids durch Wasser 664. — Fresenius, R., Best. der Arsensäure und Borsäure in Mineralwässern 682. — Gartenmeister, R., Physikal. Eigenschaften flüssiger Verbb. 658. — Graebe, C., und A. Rée, β-Sulfophtalsäure 673; Verbb. aus β-Sulfophtalsäure 673. — Grandeau, H., Einwirk. von Kaliumsulfat auf Metallphosphate bei hoher Temperatur 664. — Guntz, Fluoride der Metalloide 664; Einw. von Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen 664. — Hager, H., Arsensäurenachweis 680. — Haller, A., Eigenschaften des Cyancamphers 674; Isomerie der Camphole und der Campher 675. — Hamberg, A., Chemie des Meerwassers 676. — Hegel, S., Indolderivate 674. — Horbaczewski, J., Volumetr. Best. des Gesamtstickstoffes im Harn 680. — Huss, N., Best. des Phosphorgeh. in Eisen und Stahl 681. — Jahn, H., Galvanische Elemente 657. — James, J. W., Derivate des Taurins 668. — Jannasch, P., und V. Meyer, Best. des Kohlenstoff-, Wasserstoff- u. Stickstoffgehaltes organ. Subst. bei ein und ders. Verbrennung 677. — Janssen, J., Absorptionsspektra des Sauerstoffes 658. — Joly, A., und H. Dufet, Mononatriumorthophosphat 664. — Kalecsinski, A., Thermoregulator 658. — Kliemetschek, A., und J. Sobieczky, Seewasserunters. von Jan Mayen 676. — v. Klobukow, N., Apparate zur elektrochem. Untersuch. 657. — Knop, W., Azotometrie und Azotometer 680. — Kohn, C. A., Ammoniumverbb. 673. — Kollrepp, A., Derivate der gechlorten p-Nitrophenole 669. — Kulisch, P., Best. des Stickstoffes im Wein, Most und in der Hefe 680. — Laurie, A. P., Elektromotor. Kräfte bei der Einw. von Kadmium auf Jod 657. — Le Chatelier, H., Das Prinzip der Äquivalenz beim chemischen Gleichgewichte 659. — Lecoq de Boisbaudran, Fluoreszenz der Yttererde 664; Fluoreszenz von Zβ 664; Atomgewicht u. Spektrum des Germaniums 668. — Lescoeurs, H., Dissociation der Hydrate des Kupfersulfats 668. — Lossen, W., Atomvolum und spez. Volum 658. — Lunge, G., und R. E. Schmidt, die Therme von Leuk 675. — Lux, F., App. zur direkten Best. des spez. Gew. von Gasen 658. — Martino, F. W., Verwert. der Thomasschlacken 687. — Maschek, A., Nachw. des Blutfarbstoffes 677. — Mauthner, J., und W. Suida, Gewinnung des Indols 674. — Meineke, C., Best. von Phosphor in Stahl und Eisen 682. — Meldola, R., und F. W. Streatfeild, Konstit. von Azoverbb. 669. — Moissan, H., Einw. d. elektr. Stromes auf Fluorwasserstoffsäure 663. — Natanson, Ed., und Lad. Natanson, Dissociat. des Untersalpetersäuredampfes 658. — Natürliches Gas 683. — Newbury, Sp. B., Über sog. Silberchlorür 666. — Niederstadt, Wässer von Hamburg 676. — O'Shea, L. T., Zurückhalten v. Bleisalzen durch Filter 679. — Ostwald, W., Elektrochem. Studien 657. — v. Perger, H., Einw. v. Acetessigäther u. Acetondicarbonsäurenester auf Hydrazoverbb. 669. — Petrovitsch, M., Alkal. Reaktion von Brunnenwasser 664. — Phillips, J., Best. von kaust. und kohlens. Alkalien nebeneinander 682. — Pickering, Sp. U., Einfl. d. Temperatur auf d. Verbindungswärme 660. — Priwosznik, E., Bild. v. Bittersalz 676. — Prost, E., Gesch. der Platinsalze 666. — Ramsay, W., und S. Young, Dampfspann. von Brom u. Jod 663. — Reynolds, E., Methode zur Illustrierung des period. Gesetzes 659. — Ricciardi, L., Eruptionsprod. des Ätna 675. — Rideal, S., Einw. v. Ammoniak auf Chromyldichlorid 664. — Rindell, A., und F. Hannin, Stickstoffbestimmung 680. — Saglier, A., Kupferammoniumjodid 667. — Sahli, H., Automat. Regulator f. Brütöfen 658. — Schiefferdecker, P., Neues Mikrotom 678. — Schmitz, S., Best. des Stickst. in Steink. und Koks 680. — Schober, J., Verbrennungsöfen 658. — Schulze, E., Best. der stickstoffhalt. Pflanzenbestandteile 680. — Sonnenschein, A., Trocknen v. Fetten 677. — Spring, W., und E. Bourgeois, Bild. von Schwefels. bei der Darst. der Dithionsäure 662. — Spring, W., und A. Lecrenier, Relat. Reaktionsfähigkeit der Haloidderivate des Schwefels 663. — Tollens, B., Normallösungen 678. — Tommasi, D., Effluviographie 657. — Van der Plaats, J. D., Quecksilberdämpfe 667. — Veley, J. H., Schwefelverbb. des Bariums 664. — Vortmann, G., Best. d. Chlors neben Brom 679. — Warnecke, H., Hopeïn und salzsaures Hopeïn 673. — Wehrenfennig, E., Wirk. von abwechselnder Hitze und Kälte auf Metalle 687. — Weiss, A., Fluoreszenz der Pilzfarbstoffe 670. — Weil, Fr., Best. des Schwefels in Sulfiden 678. — Witt, O. N., Harze für mikroskop. Zwecke 670. — Wolf'sche Sicherheitslampe 684.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I erscheint binnen kurzem.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 37. Chemisches Central-Blatt. 15. Septemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Verneuil, *Einwirkung von Chlor auf Kaliumselenocyanat.* Nach den Untersuchungen von Kypke und Neger (Lieb. Ann. **39.** 207) besteht der rote Niederschlag, welchen man erhält, wenn man Chlor durch eine Lösung von Kaliumselenocyanat leitet, aus Perselenocyan, während die gelbe Substanz, die durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf die rote Verbindung gebildet wird, Perselenocyansäure ist. Da diese Verbindungen seinerzeit nicht analysiert worden sind, so hat der Vf. die Untersuchung wiederholt. Der rote krystallinische Niederschlag, welcher zuerst gebildet wird, zersetzt sich allmählich in eine gelbe Substanz, welche man nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur durch Krystallisation aus siedendem Chloroform reinigt. Die so erhaltenen goldgelben Schüppchen entsprechen der Formel C_2NSe_3 und nicht der der Perselenocyansäure, $C_4H_2N_2Se_6$. Dieses Triselenocyan wird durch kaltes Wasser langsam und durch siedendes sofort in Cyanwasserstoff, selenige Säure und Selen zersetzt nach der Gleichung:

$$2C_2NSe_3 + H_2O_2 = 2C_2NH + SeO_2 + 5Se.$$

Der gröſsere Teil des Selens und der Cyanwasserstoffsäure rührt von der Zersetzung der zuerst gebildeten Selenocyansäure durch selenige Säure her; denn wenn man diese Reaktion bei Gegenwart eines geringen Überschusses von $CaO.CO_2$ vornimmt, so geht sie nach der Gleichung:

$$2C_2NSe_3 + 3CaO.CO_2 = 2C_2NCaSe_2 + CaO.SeO_2 + Se + 3CO_2$$

von statten, wonach man das Triselenocyan als ein Selenocyanat betrachten kann, in welchem das Metall durch Selen ersetzt ist; der Vf. hat deshalb der Verbindung den Namen Selenselenocyanat gegeben. Dasselbe zersetzt sich bei 108° im Vakuum und giebt durch Sublimation gut krystallisiertes Monoselencyan, C_2NSe, welches durch siedendes Wasser rasch nach der Gleichung:

$$2C_2NSe + H_2O_2 = 2C_2NH + SeO_2 + Se$$

zersetzt wird; in der Kälte entwickelt sich dagegen Kohlensäure, Selenselenocyanat entsteht, und die Flüssigkeit enthält Ammoniumselenocyanat, SeO_2 und C_2NH. Die Bildung dieser verschiedenen Produkte läſst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$3C_2NSe + 2H_2O_2 = C_2NSe_3 + C_2NNH_4 + 2CO_2$$
$$2C_2NSe + 2H_2O_2 = C_2NNH_4Se_2 + 2CO_2$$
$$5C_2NSe + 2H_2O_2 = C_2NSe_3 + 4C_2NH + 2SeO_2.$$

Da das letzte Produkt der Einwirkung von Chlor auf Kaliumselenocyanat das Selenselenocyanat ist, so darf man die Bildung einer Doppelverbindung beider Körper voraussehen, ähnlich wie solche in der Reihe des Schwefels vorkommen. Der rote Körper, welcher zuerst entsteht, ist eine Verbindung von 2 Äq. Selenselenocyanat mit 1 Äq. Kaliumseleno-

cyanat und 1 Mol. Wasser, $C_8N_4KSe_3H_2O_2$. Man erhält diese Doppelverbindung unmittelbar, wenn man zu der Lösung des Selenselenocyanats in Chloroform die berechnete Menge Kaliumselenocyanat, in 90 prozentigem Alkohol gelöst, zusetzt.

Die alkoholische Lösung des Doppelselenocyanats zersetzt sich ziemlich rasch unter Abscheidung von Selen; beim Abdampfen erhält man die Verbindung $C_6N_3KSe_3$, welche dem ursprünglichen Doppelcyanat entspricht, in dem 1 Äq. Selenselenocyanat durch 1 Äq. Monoselenocyan ersetzt ist. Man erhält die entsprechende Ammoniakverbindung:

$$C_2NSe_2.C_2NSe.C_2NNH_4Se_2,$$

wenn man mehrere Stunden lang feuchten Äther auf Selenselenocyanat bei Siedetemperatur einwirken läfst.

Als Gesamtresultat ergiebt sich, dafs durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf Kaliumselenocyanat folgende Zersetzung eintritt:

$$8C_2NKSe_2 + 7Cl + 3HO = 5C_2NSe_3 + SeO_2KO + 3CeNH + 7KCl.$$

Die wichtigste sekundäre Verbindung, bei welcher eine kleine Menge Monoselenocyan entsteht, ist folgende:

$$2C_2NKSe_2 + 2Cl = C_2NSe_3 + C_2NSe + 2KCl.$$

Die Wirkung des Chlors auf die alkalischen Selenselenocyanate ist also verschieden von der auf die entsprechenden Sulfocyanate. Brom und Jod geben ähnliche Resultate. (C. r. **103**. 144—46. [12.*] Juli.)

H. Moissan, *Über die Zersetzung der Fluorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom.* Über das sich hierbei am positiven Pol entwickelnde Gas macht der Vf. jetzt nähere Mitteilungen. Zur Zersetzung diente ein U-Rohr aus Platin, geschlossen mit Stöpseln aus Flufsspat; jeder Schenkel war mit einer kleinen Gasableitungsröhre, ebenfalls aus Platin, versehen. Durch den Stöpsel geht ein Platindraht, welcher als negative Elektrode dient; das Metall der positiven Elektrode bestand aus einer Platinlegierung mit 10 p. c. Iridium. Um die Fluorwasserstoffsäure rein und wasserfrei zu erhalten, stellt man Kaliumwasserstofffluorid mit allen von Fremy angegebenen Vorsichtsmafsregeln dar. Das reine Salz wird bei 100° getrocknet und in einer Platinschale sofort in das Vakuum gebracht, welches eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei oder drei Stangen im Silbertiegel geschmolzenes Kali enthält. Das Kali mufs vierzehn Tage jeden Morgen erneuert werden, und der Druck darf nicht mehr als 2 cm Quecksilber betragen. Während dieser Austrocknung mufs dafür Sorge getragen werden, dafs das Salz jeden Tag im eisernen Mörser frisch zerrieben wird, um die Oberfläche desselben zu erneuern; wenn es kein Wasser mehr enthält, zerfällt es zu Staub und kann dann zur Bereitung der Flufssäure dienen. Sorgfältig bereitetes Kaliumwasserstofffluorid ist weit weniger zerfliefslich, als das Fluorid. Nach dem Trocknen wird das Salz rasch in eine Platinretorte gebracht, die man unmittelbar vorher durch Ausglühen getrocknet hat. Zuerst erhitzt man eine Stunde lang ganz gelinde, damit die Zersetzung sehr langsam beginnt; die zuerst erhaltene Menge Flufssäure, welche die noch etwa vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit mit fortführt, wird bei Seite gesetzt, dann legt man die Platinvorlage vor und erhitzt stärker, doch so, dafs die Zersetzung des Salzes immer noch langsam erfolgt. Man umgiebt hierauf die Vorlage mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee, und von diesem Momente an wird alle Flufssäure zu einer klaren, bei 19,5° siedenden, sehr hygroskopischen Flüssigkeit kondensiert, welche, wie bekannt, an feuchter Luft reichliche Dämpfe ausstöfst. Während dieser Operation wird das U-förmige Platinrohr mit grofser Sorgfalt getrocknet, dann mittels eines Korkes in einem Cylinderglase befestigt und mit Methylchlorid umgeben. Bis zu dem Momente des Eingiefsens der Flufssäure bleiben die Gasentwicklungsröhren mit Kaliröhren verbunden. Um die Flufssäure in diesen kleinen Apparat zu bringen, kann man sie durch eine dieser seitlichen Röhren einsaugen, indem man diese in die Vorlage eintaucht. Bei einigen Versuchen wurde die Flufssäure direkt in dem U-Rohre kondensiert und mit Methylchlorid umgeben; aber in diesem Falle mufs man mit Sorgfalt darauf achten, dafs die Röhrchen sich nicht etwa durch mit fortgerissene Partieen Salz verstopfen, wodurch unbedingt eine bedenkliche Explosion oder ein gefahrvolles Umherschleudern der Flüssigkeit bewirkt würde.

Sobald man ein hinreichendes Volum flüssige Fluorwasserstoffsäure in den Apparat gebracht hat und die Temperatur durch das langsam siedende Methylchlorid auf —23° erniedrigt worden ist, leitet man durch die Elektroden einen Strom von zwanzig grofsen Bunsen'schen Elementen. Ein in den Strom eingeschaltetes Ampèrometer giebt die Intensität desselben in jedem Augenblicke an. Enthält die Fluorwasserstoffsäure eine kleine Menge Wasser, sei es durch Mangel an Sorgfalt bei der Bereitung oder absichtlich zuge-

setzt, so entwickelt sich zuerst am positiven Pol Ozon, welches keine Wirkung auf krystallisiertes Silicium ausübt. In dem Maſse, wie das Wasser in der Säure zersetzt wird, bemerkt man am Ampèrometer, daſs die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit rasch abnimmt. Durch absolut wasserfreie Fluorwasserstoffsäure geht der Strom nicht hindurch; bei näheren Versuchen hatte der Vf. eine so vollständig entwässerte Säure angewendet, daſs ein Strom von 25 Ampère total angehalten wurde. Um die Flüssigkeit leitend zu machen, wurde vor dem Versuche eine kleine Menge getrocknetes und geschmolzenes Kaliumwasserstofffluorid zugesetzt. In diesem Falle geht die Zersetzung kontinuierlich vor sich, man erhält am negativen Pol Wasserstoff und am positiven ein farbloses Gas, in welchem krystallisiertes Silicium mit hohem Glanze zu Fluorsilicium verbrennt. Letzteres Gas wurde aufgefangen und charakterisiert.

Bordiamanten von Deville brennen ebenfalls, aber schwieriger, und verwandeln sich in Borfluorid. Die kleine Menge Kohlenstoff und Aluminium, welche darin enthalten ist, verbrennt mit. Pulverförmiges Selen und Antimon verbinden sich mit dem Gase und erglühen; Schwefel entzündet sich darin, und Jod giebt eine blasse Flamme, indem es seine Farbe verliert.

Es wurde bereits bemerkt, daſs das Gas in der Kälte Wasser zersetzt unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure. Die Metalle werden mit weit geringerer Energie angegriffen, und zwar deshalb, weil die geringe Menge Metallfluorid, die zuerst gebildet wird, den weiteren Angriff verhindert oder erschwert.

Pulverförmiges Eisen und Mangan brennen nach gelindem Erhitzen unter Funkensprühen. Organische Körper werden lebhaft angegriffen. Ein Stück Kork über die Öffnung des Platinrohres gehalten, in welchen die Elektrolyse stattfindet, wird sofort verkohlt und entzündet sich. Alkohol, Äther, Benzol, Terpentinöl und Petroleum fangen ebenfalls in Berührung mit dem Gase sofort Feuer. Das am negativen Pol entwickelte Gas ist Wasserstoff, welcher mit blasser Flamme brennt.

Wenn der Versuch mehrere Stunden gedauert hat, und die noch vorhandene Menge im U-Rohre nicht ausreichend ist, um beide Gase getrennt aufzufangen, so verbinden sie sich bei gewöhnlicher Temperatur in dem Apparate unter heftiger Detonation.

Der Vf. ist der Ansicht, daſs das Gas entweder Fluor oder ein Superfluorid des Wasserstoffes ist. (C. r. **103**. 203—5. [13.*] Juli.)

Moissan, *Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Fluorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom.* Der Vf. teilt zunächst mit, daſs er das Gas, welches sich, wie in den vorstehenden Artikeln beschrieben ist, durch Elektrolyse der Fluorwasserstoffsäure darstellen läſst, auch aus Fluorwasserstoffkalium erhalten hat; hierauf beschreibt er neue Versuche, welche zeigen, daſs das Gas, welches in beiden Fällen am positiven Pol entwickelt wird, in der That Fluor ist. Es wird vollständig von rotglühendem Eisen absorbiert, und die Gewichtszunahme des letzteren entspricht einer Quantität Fluor, welche dem Gewichte des am anderen Pol entwickelten Wasserstoffes äquivalent ist. (C. r. **103**. 256—58. [26.*] Juli.)

Ch. Blarez, *Über die Bestimmung der absoluten Acidität der tierischen Flüssigkeiten und über die Sättigung der Orthophosphorsäure.* Die Versuche zeigen, daſs die genaue Bestimmung der Basizität der Phosphorsäure nicht möglich ist; 1 Mol. Säure kann sich je nach den Umständen nicht nur mit 1 oder 2 Äq. Base zu bestimmten Salzen verbinden, sondern auch mit gröſseren Mengen, welche von den Versuchsbedingungen abhängen. Da Phosphorsäure und Phosphate in den tierischen Flüssigkeiten enthalten sind, so ist es unmöglich, die absolute Acidität derselben genau festzustellen. (C. r. **103**. 264—67. [26.*] Juli.)

Coloriano, *Über einige krystallisierte Arseniate.* Zur Darstellung derselben benutzte der Vf. 1. das Verfahren von Debray: Digestion eines amorphen, gefällten Arseniats mit kaltem oder warmem Wasser; 2. das Verfahren von Friedel und Sarasin: Erhitzen eines Carbonates mit einer Lösung von Arsensäure in geschlossenen Röhren auf 140°; 3. das Verfahren von Verneuil und Bourgeois: Erhitzen von einem Metall mit einer konzentrierten Lösung von Arsensäure in geschlossenen Röhren.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Zweibasisches Zinkarseniat, $AsO_4ZnH + H_2O$;
Adamin, $AsO_4(Zn''.ZnOH)$;
Zweibasisches Manganarseniat, $AsO_4Mn''H + H_2O$;
Manganarseniat, $(As_2O_5)_2.5MnO.5H_2O$ und $(As_2O_5)_2.5MnO.2H_2O$;
Neutrales Manganarseniat, $As_2O_5.3MnO.H_2O$;
Dreibasisches Kupferarseniat, $(AsO_4)_2Cu_3$;
Zweibasisches Nickelarseniat, $AsO_4Ni''H + H_2O$;

Nickelarseniat, $(As_2O_5)_2 5NiO 3H_2O$;
Basisches Nickelarseniat, $AsO_4Ni''NiOH$;
Kobaltarseniat, $(As_2O_5)_2.5CoO.3H_2O$;
Basisches Kobaltarseniat, $AsO_4Co''CoOH$;
Zweibasisches Kadmiumarseniat, $AsO_4.CdH + H_2O$;
Aluminiumarseniat, $(AsO_4)_2Al_2$;
Mercuroarseniat, $(AsO_4)_2(Hg_2)_3$.

Alle diese Arseniate, mit Ausnahme der zweibasischen, sind in Wasser unlöslich und werden durch Säuren schwer angegriffen; die wasserhaltigen, basischen Arseniate geben ihr Wasser nur bei höherer Temperatur ab. (C. r. **103**. 273—75. [26.*] Juli.)

G. Rousseau, *Über die Manganite des Natriums* (vergl. S. 241 und 342). $12MnO_2.NaO$ und $5MnO_2.NaO$. (C. r. **103**. 261—64. [26.*] Juli.)

R. Engel, *Über eine Verbindung des Zinnchlorids mit Chlorwasserstoff (Chlorozinnsäure).* Das Zinnchlorid, $SnCl_4$, bildet mit Wasser mehrere Verbindungen. Die eine derselben, $SnCl_4 + 5H_2O$, schmilzt allmählich bei Gegenwart von Chlorwasserstoff. Leitet man einen Strom dieses Gases auf Krystalle des wohl getrockneten Pentahydrates, so erhält man eine homogene Flüssigkeit, welche, bei 28° gesättigt, ein spez. Gewicht von 1,971° besitzt.

Kühlt man dieselbe auf 0° ab, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, welche aus dünnen, Mutterlauge einschliefsenden Blättchen besteht. Dieselben haben nach möglichst vollständigem Absaugen die Formel $SnCl_4 + 2HCl + 6H_2O$. Sie können als ein Derivat des Hydrates $SnCl_4 + 8H_2O$ angesehen werden, in welchem 2 Mol. Wasser durch Chlorwasserstoff ersetzt sind. Diese Chlorozinnsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Chloroplatinsäure, $PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$. (C. r. **103**. 213—15. [19.*] Juli.)

L. Bourgeois, *Über krystallisierte Barium- und Strontiumtitanate.* $2BaO.3TiO_2$; $2SrO.3TiO_2$; $CaO.TiO_2$ (Perowskit). (C. r. **103**. 141—44. [12.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

G. André, *Einwirkung von Wasser und Ammoniak auf Methylenchlorid.* Das Methylenchlorid (Siedep. 41°) wird leicht durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren zersetzt. Zur vollständigen Zersetzung ist eine Temperatur von 180—200° erforderlich. Hierbei entsteht Salzsäure, Ameisensäure und Methylchlorid, welches letztere weiter in Methylalkohol und HCl umgewandelt wird. Dies sind die Hauptprodukte. Der Inhalt der Röhren ist bräunlich gefärbt. Aufserdem bildet sich über 180° eine braune Substanz in um so reichlicherer Menge, je höher die Temperatur, und je länger die Einwirkung war. Beim Öffnen der Röhren bemerkt man wenig Druck; das entweichende Gas ist Kohlenoxyd ohne Kohlensäure. Letzteres entsteht durch partielle Zerstörung der Ameisensäure, so dafs die Zersetzung wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2C_2H_2Cl_2 + 2H_2O_2 = 3HCl + C_2H_3Cl + C_2H_2O_4$$

Bei diesem Versuche war vollständige Zersetzung eingetreten; man konnte innerhalb der Flüssigkeit keine Öltropfen mehr bemerken.

Mit verdünntem, wässerigem Ammoniak geht die Zersetzung des Methylenchlorids in ähnlicher Weise leicht von statten; es entstehen Chlorammonium, Ammoniumformiat und salzsaures Methylamin, aber kein Cyan. Die Flüssigkeit besitzt nach der Erhitzung eine um so dunklere Braunfärbung, je stärker erhitzt wurde. Dabei scheidet sich kein festes Produkt ab, und beim Öffnen der Röhren bemerkt man nur einen sehr geringen Druck. Die Zersetzungsgleichung ist:

$$2C_2H_2Cl_2 + 2H_2O_2 + 5NH_3 = 3NH_4Cl + C_2H_2(NH_2)HCl + C_2HNH_4O_4.$$

Die Zersetzung durch Ammoniaklösung erfolgt bei niedrigerer Temperatur, als durch blofses Wasser. (C. r. **102**. 1474—78. [21.*] Juni.)

De Forcrand, *Über eine Verbindung von Methylalkohol mit wasserfreiem Baryt.* BERTHELOT hat gezeigt (1867), dafs wasserfreier Baryt sich in absolutem Äthylalkohol löst. 1 l der bei +9° gesättigten Lösung enthält 213,8 g BaO und hat das spez. Gewicht 1,031. Die durch Filtrieren von dem dabei gebildeten Barythydrat erhaltene Flüssigkeit giebt beim Destillieren ein festes Alkoholat, $C_4H_5BaO_2$.

Methylalkohol verhält sich anders. Schon im Jahre 1834 haben DUMAS und PELIGOT ein Additionsprodukt, $C_2H_4O_2.BaO$, beschrieben, welches durch Auflösen von Baryt in

kaltem Methylalkohol und Abdampfen der Lösung im Vakuum gebildet wird. Der Vf. hat diese Verbindung noch nicht erhalten können, wohl aber leicht einen krystallisierten Körper von der Formel $2C_2H_4O_2.3BaO$. Der dazu benutzte Methylalkohol war durch Zersetzung des Oxalsäuremethyläthers dargestellt worden; seine Dichte ist 0,7985 bei $+16°$. Den Baryt gewann man durch Kalzinieren des reinen Nitrates. Jeder dieser Körper enthielt noch Spuren von Wasser (weniger als 0,5 p. c.). Die Auflösung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so dafs man abkühlen mufs; es scheiden sich nur Spuren von Barythydrat aus. Die bei $+15°$ gesättigte Flüssigkeit hat das spez. Gew. 1,045. Sie enthält im Liter 200 g wasserfreien Baryt und scheidet beim Erhitzen Krystalle ab. Durch Zusatz kleiner Mengen Wasser trübt sich die Lösung, abweichend von der äthylalkoholischen nicht; setzt man aber überschüssiges Wasser hinzu, so scheiden sich Krystalle von Barythydrat, $BaO.10HO$ ab. Die bei 135° im Wasserstoffstrome eingedampfte Flüssigkeit giebt nach einigen Stunden eine feste, weifse, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierende Masse, welche an Alkohol bei dieser Temperatur nichts abgiebt. Erhitzt man erst, so färbt sie sich unter Zersetzung. Die Analyse ergab die Formel $2C_2H_4O_2.3BaO$. Es ist also ein Additionsprodukt, ähnlich, wenn nicht identisch, dem von Dumas und Peligot erhaltenen, und gänzlich verschieden von dem Substitutionsprodukte $C_4H_5BaO_2$, welches mit gewöhnlichem Alkohol entsteht.

Die Lösung dieser Verbindung in Wasser erfolgt zu langsam, um zu kalorimetrischen Messungen dienen zu können. Der Vf. löste es in verdünnter Salzsäure (1 Äq. = 2 l) und erhielt bei $+15°$: für 1 Äq. (293,5 g) : 56,02 Cal.

Mit Hilfe der Lösungswärme des Methylalkohols und des Baryts in Wasser und unter Einrechnung der bei der Einwirkung der Säure auf diesen Körper entwickelten Wärme erhält man:

$$2C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + 3BaO \text{ fest} = 2C_2H_4O_2.3BaO \text{ fest} \quad +31{,}25 \text{ Cal.},$$

also für BaO . . . . +10,42 Cal.

Diese Zahl ist gröfser als die, welche der Bildungswärme von $C_4H_5.BaO_2$ entspricht. Für letztere Substanz wurde gefunden:

$$C_4H_6O_2 \text{ flüssig} + BaO \text{ fest} = C_4H_5BaO_2 \text{ fest} + HO \text{ fest} \quad 7{,}24 \text{ Cal.},$$

während man ferner hat:

HO fest + BaO fest = $BaHO_2$ fest, unlöslich . .	8,10 Cal.
also für 2 BaO	15,34 „
und für BaO	7,67 „.

Die Bildungswärme des wahren Bariummethylats, $C_2H_3BaO_2$, würde sicher nahezu +7,67 Cal. sein, also beträchtlich kleiner, als +10,42 Cal. Hieraus erklärt es sich, weshalb die Einwirkung des Baryts auf den Methylalkohol hauptsächlich das Additionsprodukt giebt.

Die Zahl +10,42 Cal. ist ferner viel gröfser, als +8,80 Cal., welches die Bildungswärme des Bariumhydrates, $BaHO_2$, aus BaO und flüssigem HO ist. Deshalb wird auch durch Zusatz kleiner Mengen Wasser die Lösung des Baryts in Methylalkohol nicht durch Abscheidung von Baryt getrübt, und aus diesem Grunde bildet sich die Verbindung $2C_2H_4O_2 + 3BaO$, selbst wenn man Methylalkohol anwendet, der 2—3 p. c. Wasser enthält. Unter diesen Bedingungen destilliert das Wasser zugleich mit dem Alkohol, deshalb kann man auch den Methylalkohol durch Baryt nicht entwässern. Hierzu ist Natrium vorzuziehen, obgleich die Bildungswärme des Hydrates (+33,3 Cal.) kaum höher ist, als die des Methylats (+33,2 Cal.), allein die Entwässerung ist niemals vollständig.

Setzt man zu der Lösung von Baryt in Methylalkohol eine gröfsere Menge Wasser, so scheidet sich das Hydrat $BaO.10HO$ in krystallinischen Schuppen ab, deren Bildungswärme +21,0 Cal. ist.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Baryt bei Gegenwart von etwas Wasser entstehen andere Verbindungen, auf welche der Vf. zurückkommen wird. (C. r. **102**. 1397—99. [15.*] Juni.)

De Forcrand, *Einwirkung von wasserfreiem Baryt auf Methylalkohol.* Die Verbindung $2C_2H_4O_2.3BaO$ (s. oben) entsteht ebensowohl mit nahezu wasserfreiem Methylalkohol, als auch mit solchem, der 2—3 p. c. Wasser enthält. In allen Fällen entweicht das zugesetzte Wasser bei der Destillation mit dem Alkohol zugleich und die Krystalle sind absolut wasserfrei. Läfst man aber die Lösung dieser Verbindung, anstatt sie auf 135° zu erhitzen, freiwillig über Schwefelsäuremonohydrat oder geschmolzenem Kali langsam verdunsten, so erhält man kleine glänzende Krystalle, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$. haben. Dieser Körper ist löslich in Wasser und

Methylalkohol. Die letztere Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur wieder $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$. Beim Abdampfen in der Wärme (bei 135° in einem Wasserstoffstrome) aber die früher beschriebene Verbindung $2C_2H_4O_2.3BaO$.

Es ist sehr wahrscheinlich, daſs die Lösungen selbst die Verbindung $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ enthalten. Die thermischen Bestimmungen zeigen, daſs letztere immer viel leichter entsteht, als jede andere, besonders als das wirkliche Alkoholat $C_2H_8BaO_2$.

Die Lösungswärme des Hydrates in Wasser bei 8—10° wurde gleich 1,13 Cal. für 1 Äq. (126,5 g) gefunden, woraus sich ableitet:

$$C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + BaO \text{ fest} + H_2O_2 \text{ flüssig} = C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2 \text{ fest} \quad +14{,}87 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme in überschüssigem Methylalkohol bei derselben Temperatur beträgt +5,52 Cal., woraus sich ergiebt:

$$(n+1)\, C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + BaO \text{ fest} + H_2O_2 \text{ flüssig} = C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2 \text{ gelöst in } nC_2H_4 \text{ flüssig} \quad +20{,}39 \text{ Cal.}$$

Dies ist diejenige Wärmemenge, welche durch Auflösung von 1 Äq. wasserfreiem Baryt in überschüssigem Methylalkohol frei wird, andererseits kann man nach Analogie die Bildungswärme des wahren Methylats, $C_2H_8BaO_2$ berechnen.

Für Äthylalkohol hat man:

$$(n+1)\, C_4H_6O_2 \text{ flüssig} + BaO \text{ fest} = HO \text{ fest} + C_4H_5BaO_2 \text{ gelöst in } nC_4H_6O_2 \text{ flüss.} \quad +17{,}24 \text{ Cal.}$$

und zugleich:

$$HO \text{ fest} + BaO \text{ fest} = BaHO_2 \text{ fest} \quad . \quad . \quad . \quad 8{,}10 \text{ Cal.},$$

also im ganzen 25,34 Cal. für 2 Äq. Baryt oder +12,67 Cal. für BaO. Wahrscheinlich wird man für das Methylat $C_2H_8BaO_2$ eine sehr nahe liegende Zahl erhalten, also einen beträchtlich niedrigeren Wert, als +12,67 Cal.

Hieraus folgt, daſs, wenn man Baryt in überschüssigem Methylalkohol, der nur etwas Wasser enthält, löst, immer die Verbindung $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ entsteht. (C. r. **102**. 1557 bis 1559. [28.*] Juni.)

De Forcrand, *Über das Barythydrat.* $BaO.H_2O_2$. Durch Auflösen von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol und Abdampfen der Flüssigkeit hat Vf. zwei krystallisierte Verbindungen dargestellt; die eine, $2C_2H_4O_2.3BaO$, wurde durch Abdampfen in der Wärme (bei 135° in einem Wasserstoffstrome, und die andere, $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$, durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es lag nahe, zu denken, daſs die Verbindung $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ sich in $2C_2H_4O_2.3BaO$ umwandeln würde, wenn man sie auf 135° in einem Strome von trocknem Wasserstoff erhitzt, und zwar nach der Gleichung:

$$3(C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2) = 2C_2H_4O_2.3BaO + C_2H_4O_2 + 3H_2O_2.$$

Indessen hat der Versuch gezeigt, daſs die unter diesen Bedingungen erhitzten Krystalle 31,85 p. c. ihres Gewichtes verlieren, was $C_2H_4O_2$ + HO für die Formel $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ (berechnet 32,41 p. c.) entsprechen würde. Die gesammelte Flüssigkeit besitzt, wenn sich das Gewicht nicht mehr verändert, die Zusammensetzung $C_2H_4O_2$ + HO. Die Analyse des festen Rückstandes zeigte, daſs derselbe dem normalen Bariumhydrat, $BaHO_2$, welches noch 3—4 p. c. Methylalkohol zurückhielt, entsprach. Die Reaktionsgleichung ist demnach folgende:

$$C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2 = BaHO_2 + (C_2H_4O_2 + HO).$$

Erhitzt man die Verbindung nicht, sondern läſst man sie einige Stunden lang im kalten Vakuum, bis das Gewicht konstant geworden ist, so beträgt der Verlust 25,10 p. c., entsprechend $C_2H_4O_2$ für die Formel $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ (ber. 25,29 p. c.). Das so erhaltene weiſse Pulver hat nahezu die Zusammensetzung $BaO.H_2O_2$. Die Reaktion ist also die folgende:

$$C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2 = BaO.H_2O_2 + C_2H_4O_2.$$

Die Existenz dieses Bariumhydrates, $BaO.H_2O_2$, wurde schon von mehreren Autoren, zuletzt von Lescoeur (1883) angegeben. Seine Bildungswärme ist sehr gering, wodurch es erklärlich wird, daſs es sich nicht direkt darstellen läſst. In der That beträgt seine Lösungswärme 4,34 Cal bei +12°, woraus sich berechnet:

BaO fest + H_2O_2 flüssig = $BaO.H_2O_2$ fest . . . +9,66 Cal.
BaO fest + H_2O_2 fest = $BaO.H_2O_2$ fest . . . +8,23 „
$BaHO_2$ fest + HO flüssig = $BaO.H_2O_2$ fest . . . +0,76 „
$BaHO_2$ fest + HO fest = $BaO.H_2O_2$ fest . . . +0,04 „.

Dasselbe Hydrat, $BaO.H_2O_2$, in überschüssigem Methylalkohol bei 10° gelöst, entwickelt +10,43 Cal., was für die Reaktion:

(n + 1) $C_2H_4O_2$ flüssig + BaO fest + H_2O_2 flüssig = $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ gelöst in n$C_2H_4O_2$ flüssig

die Zahl +20,09 Cal. ergiebt, die mit der zuvor nach einer anderen Methode erhaltenen sehr gut übereinstimmt.

Diese Thatsachen erklären sehr gut die Bildung der vier Verbindungen:

$$C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2;\quad 2C_2H_4O_2.3BaO;\quad BaO.H_2O_2;\quad BaHO_2.$$

Die erste dissociiert sich in festem Zustande langsam bei gewöhnlicher Temperatur, mit Abgabe von Methylalkohol, und zersetzt sich im Vakuum vollständig nach der Gleichung:

$$C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2 = BaO.H_2O_2 + C_2H_4O_2.$$

Diese Zersetzung ist möglich, obwohl die Bildungswärme von $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ (+10,41 Cal) höher ist, als die des Bariumhydrates, $BaO.H_2O_2$ (+9,66 Cal.), weil die Dämpfe des Methylalkohols im Vakuum durch die Pumpe entfernt werden und sich fortwährend weiter entwickeln bis zur vollständigen Zersetzung. Der Rückstand ist ein Hydrat, $BaO.H_2O_2$. Es ist in der Kälte beständig, denn nach Lescoeur beträgt seine Dissociationsspannung bei gewöhnlicher Temperatur fast Null.

Erhitzt man dagegen auf 135°, so beginnt das Hydrat $BaO.H_2O_2$ sich zu bilden; allein seine Dissociationsspannung, welche schon bei 100° 45 mm beträgt, ist bei 135° grofs genug, um die Hälfte des Wassers abzuscheiden und durch den Wasserstoffstrom zu entfernen. Der Rückstand besteht aus $BaHO_2$, dessen Dissociationsspannung bei 135° gleich Null ist. Diese Erscheinungen stehen im Einklange mit den bekannten Gesetzen, allein man darf sich fragen, warum die methylalkoholische Lösung von $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$, welche diese Verbindung in der Kälte abscheidet, sich in der Wärme nach der Gleichung:

n$C_2H_4O_2$ flüssig + 3($C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$) gelöst = 2$C_2H_4O_2$.3BaO fest + (n + 1) $C_2H_4O_2$ flüssig + 3H_2O_2 flüssig,

und nicht nach:

n$C_2H_4O_2$ flüssig + $C_2H_4O_2.BaO.H_2O_2$ gelöst = $BaHO_2$ fest + (n + 1) $C_2H_4O_2$ flüssig + HO flüssig

zersetzt, wie es für die feste Verbindung der Fall ist. Um sich über dieses verschiedene Verhalten Rechenschaft zu geben, mufs man sich erinnern, dafs die methylalkoholische, gesättigte Barytlösung beim Erhitzen Krystalle abscheidet (die äthylalkoholische Lösung des Bariumäthylats verhält sich ebenso, und das Resultat beruht in beiden Fällen auf der Dissociation polyalkoholischer Verbindungen innerhalb einer Flüssigkeit).

Erhitzt man die Lösung, so scheidet sich ein fester Körper innerhalb eines Überschusses von Methylalkohol aus; die Bedingungen der Dissociation sind dann geändert. Die Spannung des Methylalkohols, welcher in der Verbindung enthalten ist, ist dann zu vernachlässigen, und die des Wassers gewinnt einen höheren Einflufs. Auch ist der Einwirkung des Wassers auf den Methylalkohol Rechnung zu tragen, da beide sich mit Wärmeentwicklung verbinden. Diese verschiedenen Umstände, welche sich vorher schwierig präzisieren lassen, erklären die Möglichkeit dieser zwei Reaktionen, welche anscheinend durchaus widersprechend sind. (C. r. **103**. 59—63. [5.*] Juli.)

L. Henry, *Über die normalen Dinitrile*, CN—$(CH_2)_n$—CN. Das Malondinitril, CN—CH_2—CN, welches der Vf. in dem vorigen Artikel (S. 596) beschrieben hat, vervollständigt die Reihe der normalen Dinitrile, CN—$(CH_2)_n$—CN, deren erste vier Glieder jetzt bekannt sind. Wenig Reihen bieten in physikalischer Hinsicht ein solches Interesse, wie diese.

A. *Flüchtigkeit.* Der Vf. hat schon zu wiederholten Malen den Einflufs charakterisiert, welchen die Anhäufung negativer Radikale in einem Punkte des Moleküls auf die Flüchtigkeit ausübt; ein Einflufs, der in gewissen Fällen so mächtig ist, dafs er eine Umkehrung der gewöhnlichen Flüchtigkeitsverhältnisse unter entsprechenden Verbindungen veranlafst. In dieser Hinsicht übertrifft der Stickstoff alle übrigen Elemente. Das Cyan, CN—CN, bietet hierzu das auffallendste Beispiel. Die Ersetzung von H_3 durch N be-

wirkt, wie man weifs, in einem Kohlenwasserstoffe eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes; Beispiele dieser Art sind zahlreich, so z. B. das Acetonitril, $CN-CH_3$, im Vergleiche mit dem Äthan, CH_3-CH_3:

CH_3-CH_3 Gas, Siedepunkt	gegen $-105°$	Differenz	
CH_3-CN flüssig „	$+82°$	$+187°$.	

Die abermalige Ersetzung von H_3 durch N in dem Acetonitril bewirkt dagegen eine Änderung der Flüchtigkeit im umgekehrten Sinne, und zwar eine sehr beträchtliche:

CH_3-CN flüssig, Siedepunkt	$+82°$	Differenz
$CN-CN$ Gas „	$-25°$	$-107°$.

Der Vf. hat bereits die Erniedrigung des Siedepunktes der Nitrile, welche gegen die allgemeine Regel durch Substitution von Chlor oder Sauerstoff für Wasserstoff in der Nähe des Stickstoffes erfolgt, als aufsergewöhnlichen Fall bezeichnet:

HCN Siedepunkt	$+26°$	Differ. $-9°$
ClCN „	$+15°$	
$CN-CH_2(OC_2H_5)$ Siedepunkt	$+135°$	Differ. $-20°$.
$CN-CO(OC_2H_5)$ „	$+115°$	

Man sieht aus dem Verhalten des Cyans, dafs der Eintritt des Stickstoffes in das Molekül einen noch bedeutend stärkeren verflüchtigenden Einflufs übt, als der von O und Cl.

Ferner hat der Vf. früher gezeigt, dafs dieser verflüchtigende Einflufs der Anhäufung von negativen Radikalen sich nur dann geltend macht, wenn diese Radikale in dem Molekül nahe bei einander stehen, d. h. dafs sie innerhalb desselben Kohlenstoffkernes oder wenigstens in zwei benachbarten Kernen sich befinden; dafs dagegen der Einflufs ganz oder nahezu ganz verschwindet, wenn ein Kohlenstoffkern $=CH_2$ zwischen den aktiven Kernen gelegen ist. Nach diesem Prinzip mufs man erwarten, zwischen dem Cyan $CN-CN$ und seinem nächst höheren Homologen, dem Malonnitril, $CN-CH_2-CN$, eine beträchtliche Differenz der Flüchtigkeit zu finden. Dies ist hier in der That der Fall: das Malonnitril siedet bei 218—219°, also 244° über dem Siedepunkte des Cyans. Die beträchtlichste, bis jetzt bekannte Siedepunktsdifferenz zwischen zwei Oxynitrilen findet sich zwischen dem Cyanameisensäure- und Cyanessigsäureäther:

$CN-CO(OC_2H_5)$ Siedepunkt	115°	Differenz
$CN-CH_2-CO(OC_2H_5)$ Siedepunkt	208°	$+93°$.

Es ist interessant, das Malonnitril mit seinem höheren Homologen zu vergleichen; hierdurch läfst sich der Punkt bestimmen, bei welchem der verflüchtigende Einflufs der Nachbarschaft des Nitrilstickstoffes aufhört:

$CN-CH_2-CN$ Siedepunkt	219°	
		Differ. $+46°$
$CN-(CH_2)_2-CN$ „	265°	
		Differ. $+10°$
$CN-(CH_2)_3-CN$ „	275°	

Das Succinnitril siedet 46° höher, als das Malonnitril, eine Differenz, die gröfser ist, als diejenige, welche man gewöhnlich zwischen den Homologen C_3 und C_4 beobachtet.

Hieraus schliefst der Vf., dafs der verflüchtigende Einflufs, den die Nachbarschaft der beiden Kerne $-CN$ auf das ganze Molekül ausübt, durch Einschaltung des Kerns $=CH_2$ nicht völlig aufgehört hat; er wirkt noch durch dessen Kohlenstoffatom hindurch, hat aber bedeutend, nämlich im Verhältnisse von 244 : 46 abgenommen. Andererseits siedet das Brenzweinsäurenitril nur 10° höher, als das Bernsteinsäurenitril; dies ist eine Differenz, wie man sie gewöhnlich zwischen homologen Gliedern mit C_4 und C_5 beobachtet.

Hieraus läfst sich die Schlufsfolgerung ziehen, dafs aller verflüchtigende Einflufs der Nachbarschaft der Kerne $-CN$ vollständig aufgehört hat.

B. *Physikalischer Zustand.* Die Anhäufung von Nitrilstickstoff in einem Punkte des Moleküls vergröfsert auch die Fähigkeit der betreffenden Verbindung, den festen Zustand anzunehmen und in einer besonderen Form, nämlich eisartig, zu krystallisieren. Man weifs seit langer Zeit, dafs das flüchtige Cyan gern zu einer krystallinisch strahligen Masse, welche dem Eis ähnlich ist, erstarrt. Ein Gleiches zeigt sich bei den Succin- und Malonnitrilen. Man weifs, wie schwierig es ist, isolierte Eiskrystalle zu erhalten. Ebensowenig ist es dem Vf. bis jetzt gelungen, das Succinnitril, obgleich es bei 51° schmilzt,

in einzelnen Krystallen zum Erstarren zu bringen. Auf der Stufe C_5, nämlich bei dem Brenzweinsäurenitril $CN-(CH_2)_3-CN$, ist diese Neigung, eisartig zu erstarren, verschwunden.

Während die Nitrile C_3 und C_4 bei gewöhnlicher Temperatur leicht erstarren, bleibt das Brenzweinsäurenitril in einer Kältemischung von Schnee und Eis bei —23° noch flüssig. Dies ist der Kohlenwasserstoffcharakter, welcher in dieser Verbindung vorherrscht.

Wenn man die oben aufgestellten Verschiedenheiten der normalen Dinitrile C_2, C_3, C_4 und C_5 zusammenhält, so ergiebt sich folgendes:

1. Die Anhäufung von Nitrilstickstoff in den Kohlenstoffmolekülen übt einen beträchtlichen Einfluſs auf die Flüchtigkeit des Gesamtmoleküls, insofern er die Flüchtigkeit erhöht; was den physikalischen Zustand anbelangt, so besteht dieser Einfluſs in der Fähigkeit des Moleküls, eisartig zu krystallisieren.

2. Dieser Einfluſs, besonders auf die Flüchtigkeit, ist am gröſsten, wenn die beiden Nitrilkerne —CN unmittelbar benachbart sind.

3. Er wird durch Einschaltung eines Kernes $=CH_2$ zwischen jene bedeutend vermindert.

4. Tritt dagegen das aus zwei Kohlenstoffkernen $-CH_2-CH_2-$ bestehende System zwischen die beiden Gruppen CN—CN, so hört jener Einfluſs vollständig auf. (C. r. **102**. 1481—84. [21.*] Juni.)

G. Gehring, *Über den Monochloressigsäurebutyläther*. Die Darstellung und physikalischen Eigenschaften des Monochloressigsäureamyläthers hat kürzlich Hugounenq beschrieben. Ferner sind die entsprechenden Äthyl-, Methyl- und Propyläther bekannt, nicht aber der des Butyls. Der Vf. hat diesen nach der allgemeinen, zur Darstellung des Methyläthers benutzten Methode gewonnen.

Man sättigt eine Lösung von gleichen Molekülen krystallisierter Monochloressigsäure und normalem Butylalkohol, welcher bei 116° siedet, mit trockenem Salzsäuregas, und zwar in einem mit Rückfluſskühler versehenen Ballon. Hierbei erhitzt sich die Flüssigkeit beträchtlich. Nach der Sättigung läſst man einige Stunden stehen und erhitzt dann im Wasserbade zwei Stunden lang, wobei die Lösung mit dem Gase fortwährend gesättigt bleiben muſs. Zuletzt steigert man die Temperatur im Ölbade bis 135°. Die abgekühlte Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich eine ölige Schicht am Boden des Gefäſses abscheidet. Diese wird mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, dann mit Quecksilber geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Das durch Rektifikation bei 175° übergehende Produkt hat der Analyse zufolge die Formel $CH_2Cl-CO_2(C_4H_9)$, Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer in Nitrobenzoldampf zwischen 205 und 210° bestimmt, gleich 5,1 (ber. 5,0).

Das monochloressigsaure Butyl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch und brennendem Geschmack, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, demselben aber den angenehmen Geruch erteilend; durch Kalilauge wird langsam Verseifung bewirkt; spez. Gew. 1,103 bei 0° und 1,081 bei 15°. Die Siedepunkte der bis jetzt bekannten Monochloressigäther sind:

Monochloressigsaures	Methyl	130°
„	Äthyl	144—146°
„	Propyl	161°
„	Butyl	175°
„	Amyl	190°.

(C. r. **102**. 1399—1401. [15.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. J. Brown, *Über die chemische Wirkung der Reinkulturen von Bacterium aceti.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 172—87; C.-Bl. 1886. 200.)

G. Wolffhügel und **O. Riedel**, *Die Vermehrung der Bakterien im Wasser*. Es wird nachgewiesen, was auch schon von anderer Seite bestätigt gefunden wurde, daſs im Wasser nach der Entnahme, selbst bei einem äuſserst geringen Vorrate an Nährstoffen und schon bei Zimmertemperatur alsbald eine Zunahme der Keimzahl eintritt. Die für den bakteriologischen Teil der Wasseruntersuchung längst aufgestellte Regel, daſs man Wasserproben mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Vermehrung der Mikroorganismen ohne

Verzug und womöglich unmittelbar, nachdem sie entnommen, auf den Keimgehalt prüft, entbehrt sonach keineswegs der thatsächlichen Begründung.

Während das Wasser, welches im Zimmer (bei 20,5—23,8° C.) oder Keller (bei 19—21°), oder im Eisspind (bei 3 und 10°) aufbewahrt gehalten war, je nach der gegebenen höheren oder niedrigeren Wärme das Bild einer gröfseren oder geringeren Vermehrung der Mikroorganismen darbot, war in dem durch Einstellen in Eis abgekühltem Wasser der Keimgehalt nicht etwa unverändert geblieben, vielmehr hatte derselbe ohne Ausnahme abgenommen. Der Einwirkung der Kälte unterliegen aber nur gewisse Bakterienarten und werden derselben namentlich die in Dauerform befindlichen Mikroorganismen widerstehen, denn sonst wäre nicht zu erklären, dafs das Eis in der Regel entwicklungsfähige Keime und oft in nicht geringer Zahl enthält. Die Verminderung der Mikroben tritt sowohl bei Aufbewahrung des Wassers in Glascylindern mit Gummipfropfen, als mit Watteverschlufs ein. Jedoch wurde beobachtet, dafs fast in einer typischen Weise der Keimgehalt des Wassers in den mit Gummistöpseln verschlossenen Cylindern etwas niedriger war, als in den mit Watte bedeckten, was damit erklärt werden kann, dafs in den letzteren der Luftwechsel nicht in dem Mafse behindert wird, wie in den mit Gummipfropf verschlossenen Gefäfsen.

Wie von Gärtner ausgeführte Versuche darthun, kann bei geeigneten Temperaturen (12 und 20° C.), bei einer Bakterienart selbst zwischen 6 und 11° unter dem Einflusse der mechanischen Bewegung eine erhebliche Vermehrung der Keime stattfinden, dagegen gestattet das Ergebnis Gärtner's nicht, sich Leone's Mitteilung (86. 486) auch in dem Punkte anzuschliefsen, dafs die Mikroben im Trinkwasser sich bei Bewegung mit der gleichen Geschwindigkeit und im gleichen Verhältnisse vermehren, wie in der Ruhe. Bei der Wasseruntersuchung wird man, wenn auch die Verhältnisse noch nicht vollkommen klar liegen, mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dafs die Bewegung nicht ohne Einflufs auf die Entwickelungsfähigkeit der niederen Lebewesen ist. Jedenfalls mufs man es sich nach den Befunden der Versuche zur Regel machen, Wasseruntersuchungen nicht nach längerem Transport der Proben oder nach längerem Stehen, sondern, wenn es irgendwie thunlich ist, am Orte der Entnahme und ohne Verzug vorzunehmen.

Das Studium des Verhaltens pathogener Bakterien im Wasser führt zu dem Schlusse, dafs sich der *Milzbrandbacillus* im unfiltrierten, filtrierten, wie stark verdünnten Wasser der Panke (eines stark verunreinigten Baches) nicht nur bei 30—35° C., sondern auch bei kühlerer Temperatur (12—15°) gut weiter entwickelt. Die *Typhusbacillen* gehen in verunreinigtem Wasser nicht zu grunde, vielmehr vermehren sich dieselben bei günstigen Temperaturbedingungen (16° und darüber) und können bei niedriger Temperatur lebensfähig bleiben. Die von den Vff. näher angeführten Versuche sind Beleg dafür, dafs ein Wasser, welches nach Mafsgabe seiner chemischen Beschaffenheit als Trink- und Nutzwasser nicht zu beanstanden wäre, immerhin noch in seiner Zusammensetzung an sich die geeigneten Bedingungen zu einer vorübergehenden Vermehrung, sicherlich aber zu einer wochenlangen Erhaltung der Entwickelungsfähigkeit der Typhusbacillen darbieten kann. — Im Hinblick auf die namentlich von englischen Autoren wiederholt vertretene Auffassung, dafs der Ileotyphus leicht durch die Verwendung eines mit Typhuskeimen infizierten Wassers zum Reinigen der für den Verkehr mit Milch dienenden Gefäfse, oder durch Verdünnen der Marktmilch mit Wasser mit einem solchen Wasser verbreitet werde, sind auch daraufhin bezügliche Beobachtungen angestellt worden, wonach sich die Milch als ein für die Vermehrung von Typhusbacillen sehr geeigneter Nährboden erwies und ihr die Eigenschaft nicht abgesprochen werden kann, dafs sie in hohem Grade dazu geeignet wäre, im Verkehr gelegentlich die Typhusinfektion zu verbreiten.

Cholerabacillen wurden, bei den in den Versuchen eingehaltenen Bedingungen, in nicht keimfrei gemachtem Wasser in wenigen Tagen durch andere Mikroorganismen völlig oder fast völlig verdrängt. Dieses Ergebnis kann nicht befremden, wenn man die Erfahrung in betracht zieht, dafs die Cholerakeime auch im sterilisierten Wasser beim Fehlen jeder Konkurrenz von seiten anderer Mikroorganismen in den ersten 24 Stunden an Zahl mehr oder weniger abnehmen, ja mitunter völlig abhanden gekommen zu sein scheinen und erst nach mehreren Tagen eine dann allerdings stark fortschreitende Vermehrung zeigen. Allem Anscheine nach brauchen die Cholerabacillen einige Zeit, um sich nach der Einführung ins Wasser an das für sie fremdartige Medium zu gewöhnen. Dagegen zeigen die an den Aufenthalt im Wasser schon gewöhnten Cholerakeime eine gröfsere Widerstandsfähigkeit und Vermehrung. So konnten noch 7 Monate nach Beginn einer Versuchsgruppe die Cholerakeime in einigen Wasserproben zumeist in reichlicher Anzahl und entwickelungsfähig gefunden werden. In sterilisierter Milch findet vom Tage der Impfung ab eine mäfsige, fortgesetzte Zunahme der Cholerakeime statt, welche sich abhängig von der Temperatur erwies; bei 20—24° war die Vermehrung eine sehr rapide. In nicht sterilisierter Milch trat von Anfang an eine starke Vermehrung der darin schon

enthaltenen anderen Mikroben und mit dieser eine Säuerung der Milch ein, welche an sich der Fortpflanzung der eingesäten Cholerabacillen ein Ziel setzte. (Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte. 1. 455—80.)

E. Klein, *Bakteriologische Untersuchungsmethoden vom Standpunkte des Biologisten.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 197—205; Centralbl. 1886. 236.)

E. Esmarch, *Über eine Modifikation des Koch'schen Plattenverfahrens zur Isolierung und zum quantitativen Nachweis von Mikroorganismen.* Die Modifikation besteht darin, daſs man in weiten Reagiergläsern ca. 10 ccm Nährgelatine zum Schmelzen bringt, die auf Bakterien zu prüfende Substanz hineinführt, z. B. Wasser, Blut, durch langsames Hin- und Herbewegen eine Verteilung in der Gelatine bewirkt und nun die letztere zum Erstarren bringt, indem man das mit einer Kautschukkappe verschlossene Röhrchen im Eiswasser hin- und herrollt. Auf diese Weise bedecken sich die Wandungen mit einer Gelatineschicht, auf welcher die Kolonien ebenso zu beobachten und zu zählen sind, wie auf Glasplatten (vgl. 83. 815). Mittels eines kleinen Apparates, an dem das Reagensglas in einer Hülse befestigt ist, und welcher zugleich vor einem entsprechenden Ausschnitte eine Lupe trägt, kann man die Anzahl der entwickelten Kolonien zählen. (Ztschr. f. Hyg. 1. 293—301. Hygieinisches Institut zu Berlin.)

J. Sohnke, *Verhalten der Mikroorganismen in mit Kohlensäure unter Druck imprägniertem Wasser und in den zur Herstellung künstlicher Mineralwässer erforderlichen Salzlösungen.* Das zur Bereitung kohlensaurer Wässer dienende destillierte Wasser ergab mit Fleischwasserpeptongelatine in Plattenkulturen, sofern es einige Tage alt und vor Staub geschützt war, keine Bakterienentwickelungen. Keimfreies destilliertes Wasser, unter Zusatz verschiedener Salzlösungen mit Kohlensäure gemischt, zu Mineralwasser verarbeitet und auf Flaschen abgefüllt, zeigte eine gröſsere oder kleinere Anzahl von Bakterienkolonien je nach dem Alter der zugefügten, kalt bereiteten und durch Absetzenlassen geklärten Salzlösungen. Frisch in sterilisierten Gläsern mit sterilisiertem Wasser hergestellte Salzlösungen von Synisasalz, Bittersalz, Glaubersalz, Natriumdicarbonat etc. enthielten an sich schon eine kleine Zahl entwickelungsfähiger Keime, das ungereinigte Kochsalz des Handels zumeist Schimmelpilzkeime. Die Zahl dieser Keime nahm bei der Aufbewahrung in Zimmertemperatur zu. Die kohlensauren Wässer aus destilliertem Wasser in Flaschen mit Korkstopfen verschlossen zeigten regelmäſsig auſser den Spaltpilzkeimen eine Anzahl von Schimmelpilzkeimen, aus den Korkholzstopfen übertragen. Dasselbe Wasser, aus Patentverschluſsflaschen entnommen, enthielt keine Schimmelpilzkeime. Die Zahl der Bakterienkolonien nahm stetig ab, entsprechend der Aufbewahrungszeit des kohlensauren Wassers. Brunnenwasser, das eine groſse Zahl von Mikroorganismen enthielt, zeigte nach der Imprägnierung mit Kohlensäure ohne Zufügung von Salzlösungen nur die Hälfte bis Dreiviertel derjenigen Keimeanzahl, die aus dem nicht imprägnierten Wasser zur Entwickelung gebracht werden konnten. Bei der Aufbewahrung solcher kohlensaurer Brunnenwasser schien die Zahl anfangs zuzunehmen und sich später zu vermindern. Zweifellos ist die Kohlensäure die Veranlassung, daſs sich die Mikroorganismen in kohlensaurem Wasser vermindern, wenn schon bei mit lufthaltiger Kohlensäure bereiteten Wässern durch den darin enthaltenen Sauerstoff und durch die organische Substanz des Brunnenwassers als Nährboden zunächst eine Vermehrung derselben stattzufinden scheint. Die Vermehrung der Keime in nicht mit Kohlensäure behandeltem Brunnenwasser bei Aufbewahrung desselben in Zimmertemperatur war eine bedeutend gröſsere. (Ztschr. f. Mineralwasserfabrikation. 1886. 22 u. 23.)

W. Heraeus, *Über das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reduzierende und oxydierende Eigenschaften der Bakterien.* (Ztschr. f. Hyg. 1. 193—234. Hygieinisches Institut zu Berlin.)

Adrian J. Brown, *Über ein Essigferment, welches Cellulose bildet.* Dieses Ferment ist unter dem Namen *Essigmutter* wohl bekannt. Es wurden Reinkulturen auf verschiedenem Wege dargestellt. Hierbei wächst es wie eine Art Membran, eine Form, welche Bacterium aceti niemals annimmt. Überdies zeigt die Essigmutter alle chemischen Reaktionen der Cellulose, was bei Bacterium aceti nicht der Fall ist. Beide Fermente sind also durchaus verschieden. Die Fermentwirkung dagegen ist der von Bacterium aceti ähnlich, d. h. es wird Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert, und die so gebildete Essigsäure wird dann weiter zersetzt. Dextrose liefert Glykonsäure und Mannitol wird in Lävulose umgewandelt. Auf Rohrzucker oder Lävulose wirkt die Essigmutter ebenso wenig ein, wie Bacterium aceti.

Wird eine Membran der Essigmutter nach H. Müller's Brommethode behandelt, so hinterbleibt ein feiner Filz von reiner Cellulose von der Gestalt und dem Aussehen der

Originalmembran. Die Reaktionen zeigen, dafs dieselbe mit der Cellulose aus Baumwolle identisch ist.

Die Bildung und Verwendung der Cellulose durch eine einzelne Zellenpflanze ist in anbetracht der bedeutenden Rolle, welche dieser Körper in den höheren Pflanzen spielt, von Interesse. Es wurden deshalb Versuche angestellt, um zu finden, aus welchen Körpern die Essigmutter ihre Cellulose bildet. Rohrzucker, Stärke und Äthylalkohol werden nicht in Cellulose umgewandelt, wohl aber Dextrose. Im letzteren Falle üben also die Zellen des Ferments einen doppelte Wirkung auf den Zucker, nämlich zuerst Bildung von Kohlensäure und dann Aufbau von Cellulose. Letztere Wirkung kann nicht mehr als eine Fermentbildung angesehen werden.

Mannitol und Lävulose werden in Cellulose umgewandelt und begünstigen das Wachstum des Fermentes noch mehr, als Dextrose.

Die übliche Methode, Essig mittels der Essigmutter darzustellen, besteht bekanntlich darin, dafs man eine Membran in eine Lösung von Rohrzucker bringt. Das reine Ferment hat keine Einwirkung auf diesen Zucker, allein das für gewöhnlich verunreinigte Ferment enthält Hefezellen, welche den Zucker zuerst invertieren und dann in Gärung versetzen, so dafs dann die Essigmutter ihre Wirkung auf den Alkohol äufsern kann.

Der Vf. schlägt für die Essigmutter den Namen *Bacterium xylinum* vor. (Chem. N. **53.** 237—38. 14. [6.] Mai. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 432—40.)

J. M. H. Munro, *Über die Bildung und Zerstörung von Nitraten und Nitriten in künstlichen Lösungen und im Flufs- und Quellwasser.* Der Vf. bestätigt die allgemeinen Bedingungen der Nitrifikation, wie diese von Schlösing und Müntz und von Warington angegeben sind. So findet z. B. niemals Nitrifikation in einer Lösung statt, welche nach dem Mischen mit Boden durch Kochen sterilisiert war, und zwar selbst nach zwei bis drei Jahren nicht.

Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Chloroform verhindern die Nitrifikation. In einer Lösung, welche im Liter 2 g Chlorammonium enthielt und mit 2 g Boden besät war, begann die Nitrifikation erst nach drei Monaten und war vor Verlauf von zwei Jahren und zehn Monaten nicht vollendet.

Von stickstoffhaltigen Körpern werden, aufser Ammoniumsalzen, salzsaures Äthylamin, Blei, Rhodankalium, Rhodanammonium und Harnstoff leicht und vollständig in Berührung mit Boden nitrifiziert. In allen diesen Fällen wird zuerst Ammoniak gebildet, dann Nitrit und zuletzt Nitrat; Schwefelharnstoff widerstand der Nitrifikation.

Verschiedene Versuche haben gezeigt, dafs der organische Kohlenstoff in einer für die Nitrifikation vorbereiteten Lösung nur in unendlich geringer Menge im Verhältnis zu dem zu nitrifizierenden Ammoniaksalz vorhanden zu sein braucht. So wurden 63 mg Chlorammonium vollständig in Nitrit verwandelt, ohne dafs irgend welcher organischer Kohlenstoff zugesetzt ward. Wenn ein alkalisches Tartrat oder eine ähnliche organische Substanz zu einer in Nitrifikation begriffenen Lösung zugesetzt wurde, so wurde dadurch die Nitrifikation unterbrochen und das bereits gebildete Nitrat zerstört, wenn nicht etwa alle anderen Keime, als die der Nitrifikationsorganismen, vollständig ausgeschlossen waren. Dies geschieht, weil dadurch das Wachstum der Denitrifikationsbakterien, deren Keime sich in der Luft, im Boden, in den natürlichen Wässern befinden, aufserordentlich begünstigt wird. Bevor diese nicht völlig abgestorben sind, beginnt die Nitrifikation nicht, und dieser Zeitraum erscheint wie ein Inkubationsstadium selbst in solchen Lösungen, welche sonst aufserordentlich rasch in Nitrifikation treten. Benutzt man Boden als Aussaat und schliefst alle übrigen organischen Substanzen aus, so beginnt die Nitrifikation von zugesetztem Ammoniumchlorid nach drei bis vier Tagen; giefst man die Lösung ab und ersetzt sie durch eine zweite, so tritt die Nitrifikation nach 24 Stunden ein, und eine dritte Lösung endlich kann unter sonst günstigen Umständen schon nach sieben Stunden in Nitrifikation treten.

Quell- und Flufswässer können, weil sie organische, durch Denitrifikationsbakterien nicht gärungsfähige Substanzen enthalten, als geeignetste Medien für Nitrifikationsversuche dienen. Sie enthalten übrigens Salzbasen (Calciumcarbonat) und Spuren der notwendigen Minerale in einem solchen Verhältnis und in einer solchen Form, dafs dadurch die vollkommene Durchsichtigkeit der Lösung nicht gestört wird. Solche Wässer bringen, wenn sie gekocht, filtriert und mit etwas Boden oder einigen Tropfen einer nitrifizierenden Lösung versetzt werden, Ammoniumchlorid in vollem Sättigungsverhältnis des darin enthaltenen Calciumcarbonats zur Nitrifikation. Der Prozefs dauert in der Regel 30—40 Tage bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Vf. hat ferner die Frage, ob die natürlichen Wässer für sich ohne Zusatz von Boden den nitrifizierenden Organismus enthalten, sorgfältig geprüft. Eine angemessene Menge Chlorammoniumlösung (5 ccm = 1 mg NH_3) wurden in einem sterilisierten Gefäfse gekocht und letzteres mit einem Baumwollenpfropf geschlossen. Nach dem Ab-

kühlen wurde der Pfropf einen Moment entfernt und die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser zur Hälfte gefüllt. Nach 18—30 Tagen wurde der Inhalt untersucht. Wenn das Wasser selbst eine nitrifizierende Substanz enthielte, so müfste nach dieser Zeit sicher durch m-Phenylendiamin salpetrige Säure nachgewiesen werden können. Bei elf Proben war dieses der Fall. Von diesen enthielten sieben Quellwasser, die übrigen Flufswasser, Wasser aus einem Kohlenwerkabflufs, Regenwasser aus einer gemauerten Cisterne und Wasser aus der Leitung der Bristol Waterworks Company. Die Quellwässer nitrifizierten leicht, wahrscheinlich weil der Nitrifikationsorganismus die Inkubationsperiode bereits hinter sich hat und in voller Aktivität ist. Die Flufswässer nitrifizierten nach 9 Tagen und hörten nach 46 Tagen auf. Das einzige Wasser, welches der Nitrifikation nach einer Inkubation von 18 Tagen widerstand, war Regenwasser, welches in einem sterilisierten Becher aufgefangen und mit gekochtem Quellwasser versetzt war.

Quellwasser erleidet entweder nur eine Nitrit- oder eine Nitratgärung, je nach den Umständen, und dieses Nitrit vermag dann zwei Jahre lang einer weiteren Oxydation zu widerstehen. Die nitrifizierende Kraft des Quellwassers wird durch schwedisches Filtrierpapier nicht aufgehoben und ebensowenig durch ein Kohlenfilter gewöhnlicher Art. Die Wässer bleiben vollständig klar und zeigen nur einen sehr geringen Absatz; da sie fast ausschliefslich nur das Wachstum des Nitrifikationsorganismus (im Dunkeln) bedingen, so sind sie wahrscheinlich für die mikroskopische Beobachtung des letzteren gut geeignet.

Denitrifikation. Alkalisches Tartrat, Acetat oder Oxalat, Zucker, Glycerin, überhaupt jede gärungsfähige organische Substanz bewirken im Quellwasser die Entstehung eines Reduktionsfermentes und die Zerstörung des in Masse vorhandenen Nitrats. Das Tartrat, Acetat und Oxalat werden unter Bildung von alkalischem Carbonat zerstört. Das Wasser wird in 3—4 Tagen opaleszent, und eine geringe Spur von Nitrit wird gefunden. Einige Tage später ist alles Nitrat zu Nitrit reduziert. In guten Wässern mag die Reduktion nicht weitergehen; in verunreinigten Wässern wird alles Nitrat und Nitrit zerstört unter Entwicklung von Stickstoff. Salicylsäure und Phenol hemmen diese Reduktion nicht, obgleich sie die Nitrifikation unterdrücken. (Chem. N. **53.** 307—8. 25. [17.*] Juni, London. Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **49.** 632—82. August.)

Quantin, *Reduktion des Calciumsulfats durch verschiedene anaërobische Fermente.* Das Ferment, welches in der schwarzen Flüssigkeit von Düngerhaufen enthalten ist, und von welchem Dehérain und Gayon gezeigt haben, dafs es Cellulose unter Bildung von Sumpfgas zersetzt, zersetzt ebenfalls schwefelsauren Kalk unter Bildung von Schwefelwasserstoff. 25 g zerschnittenes Stroh wurden in eine Literflasche gebracht, dazu 2 g Gips, einige Gramm Ammoniumphosphat und Wasser, welches das Strohferment enthielt. Es entwickelten sich bald reichliche Mengen von Methan und Schwefelwasserstoff, wenn die Temperatur auf 38—40° gehalten wurde. Chloroform verhindert die Bildung beider Gase. Das Buttersäureferment des Bodens, von welchem Dehérain und Maquenne erkannt haben, dafs es Zucker in Buttersäure verwandelt und salpetersaure Salze reduziert (wahrscheinlich eine sekundäre Wirkung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffes), scheint ebenfalls das Vermögen zu besitzen, in kleiner Menge Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfat zu entwickeln. Weil naszierender Wasserstoff, wie er bei rein chemischen Prozessen entsteht, eine solche Reduktion nicht bewirken kann, glauben die Vff., dafs die Reduktion nicht auf einer sekundären Wirkung beruht, sondern durch das Ferment direkt bewirkt wird. Zusatz von Nitraten verhindert die Bildung von Schwefelwasserstoff. (Ann. agr.; Journ. Chem. Soc. 1886. 573; Chem.-Techn. Centr.-Anz. **1886.** 565.)

Kleine Mitteilungen.

Darstellung von Pepton aus Nucleoproteïnen, von E. Merck. Nucleoproteïne, z. B. das Vitellin des Eigelbs oder das Caseïn der Milch, werden mit Wasser unter Druck bei 150—170° so lange digeriert, bis die Menge des abgespaltenen Nucleïns sich nicht mehr vermehrt. Das ausgeschiedene Nucleïn wird durch Filtration entfernt und die Peptonlösung noch weiter mit Wasser unter Druck bei 150—170° digeriert, falls noch gröfsere Mengen unveränderten Eiweifses in der Lösung enthalten sein sollten. Die zuletzt erhaltene Lösung enthält Caseïnpepton. Dasselbe wird aus der Lösung nach den im Patente 29714 angegebenen Methoden abgeschieden.

Nach einem anderen Verfahren wird das Nucleoproteïn mit verdünnter Natronlauge (z. B. von 0,1 p. c.) so lange bei 80—90° digeriert, bis der nach Neutralisation mit Säure auftretende Nucleïnniederschlag sich nicht weiter vermehrt. Die alkalische Lösung wird neutralisiert und

nach erfolgter Filtration auf Pepton verarbeitet. Oder das Nucleoproteïn wird in destilliertem Wasser mit oder ohne Zusatz von ca. 1 p. c. Alkali (z. B. Ätzalkali) suspendiert, einige Zeit bei 40° digeriert, dann mit einem Fermente, welches in alkalischer Lösung peptonisierend wirkt, z. B. mit Trypsin (Pankreasferment) versetzt und so lange bei 40° gehalten, bis sich der bei der Neutralisation auftretende Nucleïnniederschlag nicht mehr vermehrt. (D. P.).

Entphosphorungsverfahren im Puddelprozeſs, nach BEASLEY. Das Verfahren besteht in der Verwendung eines Zuschlages, welcher zu $^1/_3$ aus kalzinierter Puddelschlacke (sog. bulldog) und zu $^2/_3$ aus Erz (sog. blue billy) hergestellt wird, welche zu sandigem Korn gemahlen und mit 5 p. c. des Gewichtes Chlorwasserstoffsäure, welche mit ebenso viel Wasser verdünnt, versetzt werden. Die Masse maukt drei bis vier Tage unter öfterem Durchstechen und Umschaufeln, wobei sich Schwefelwasserstoff und Chlorgas entwickeln. Nach dieser Zeit werden, erst vor dem Gebrauche, gemahlener Kalk und Kochsalz zugesetzt, und hängt die Menge des Kalks von dem Gehalte des Roheisens an Phosphor ab, so daſs bei einem Roheisen mit 3,25 bis 3,65 p. c. Phosphorgehalt 30 p. c. Kalk zugegeben werden. Die gehörig gemengten Bestandteile werden mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt, welcher über das Erz oder die Schlacke, mit welchem das Herdinnere ausgesetzt wird, ausgebreitet wird, und werden dann einige Schaufeln einer Mischung von $^1/_3$ Erz und $^2/_3$ Hammerschlag hinzugeworfen, welche gleichfalls vorher gemahlen, mit Salzsäure behandelt, mit Kalk und Salz versetzt worden sind und drei bis vier Tage gemaukt haben. Mit gemahlener Puddelschlacke oder Hammerschlag, welche mit 5 p. c. Salzsäure gesättigt und hinreichend mit Wasser angefeuchtet, wird auch der Herdboden bedeckt und das Roheisen darauf eingeschmolzen. Gegen Ende des Puddelns, wenn die Schlacke anfängt, dick zu werden, werden $1^1/_2$—2 p. c. Eisenoxyd durch die Arbeitsthür eingeworfen, welches ein heftiges Aufschäumen des Eisenbades verursacht und einige Minuten anhält. Die ganze Charge dauert $1^1/_4$ Stunden.

Mit Hilfe dieses Zuschlages wird 1. eine Vermehrung des Ausbringens erzielt, welche 5 bis 10 p. c. über das Gewicht der eingesetzten Charge beträgt, und 2. aus gewöhnlichstem Cinder-Pig iron ein Stabeisen erzeugt, welches, frei von Rotbrüchigkeit, eine vorzüglich sehnige Struktur zeigt, gleich den besten Marken, und dessen Dehnbarkeit 24—25 t pro Quadratzoll betrug. (Iron, **26.** Nr. 663; B.- u. H.-Z. **45.** 296.)

Über Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, von F. HURTER. Bei Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen bezweckt man entweder völlige Sättigung einer Flüssigkeit mit einem Bestandteile eines Gasgemisches, oder aber völlige Abscheidung eines Bestandteiles aus einem Gasgemische. Sehr oft will man beide Zwecke zusammen erreichen. Die Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit ist abhängig von der Anzahl Gasmoleküle, welche in gewisser Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung kommen; sie ist daher proportional der Berührungsfläche von Gas und Flüssigkeit oder proportional der Zahl der Moleküle, welche auf die Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit aufstoſsen.

Zur Vergleichung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen nimmt Vf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885. 639) eine Berührungseinheit von Flüssigkeit und Gas an. Dieselbe entspricht der Anzahl Moleküle, welche in der Zeiteinheit (eine Sekunde) auf die Flächeneinheit (1 qm) aufstoſsen, wenn sich das Gas unter dem Drucke von 1 m Wasser befindet. Alle Apparate zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen sind nach einem der folgenden Grundsätze konstruiert: 1. Das in Blasen verteilte Gas steigt durch eine Flüssigkeitssäule. 2. Die zu feinen Tropfen verteilte Flüssigkeit fällt durch eine Gasschicht. 3. Feste Stoffe mit groſsen Oberflächen werden mit Flüssigkeit befeuchtet, das Gas geht durch Zwischenräume.

Es ist in der Praxis oft sehr schwierig zu wählen, welcher dieser drei Klassen von Apparaten im besonderen Falle der Vorzug zu geben ist.

Die Apparate der ersten Klasse, welche Vf. zunächst geprüft hat, sind gewöhnlich von sehr einfacher Konstruktion. Die Flüssigkeit befindet sich meist in einem cylindrischen Gefäſse. Das Gas wird durch eine unten mit durchlöcherten Zweigröhren versehene Röhre in die Flüssigkeit eingeblasen. Manchmal wird das Gas durch die Flüssigkeit gesaugt, oder das Gefäſs, welches die Flüssigkeit enthält, ist oben geschlossen und mit Druckventil versehen, so daſs das Gas bei höherem Drucke in die Flüssigkeit gepumpt werden muſs. Die Berechnung der Nutzwirkung solcher Apparate ist sehr schwierig, da man die Oberfläche der durch die Flüssigkeit gehenden Blasen nicht kennt. Nach Versuchen vom Vf. ist der Durchmesser von in Flüssigkeiten aus Röhren austretenden Gasblasen nur abhängig von der Gröſse der Austrittsöffnung und der Natur der Flüssigkeit, nicht aber von der Höhe der Flüssigkeitssäule und von der Art des Gases. Diese Verhältnisse finden statt, wenn die Blasen in nicht sehr groſser Entfernung vom Austritte gemessen werden. Je höher die Blasen steigen, desto gröſser werden sie. Die Geschwindigkeit der Blasen beim Aufsteigen ist nach des Vfs. Versuchen vollkommen gleichförmig und beträgt etwa 0,3 m in der Sekunde. Vf. hat dieses im Laboratorium gefundene Ergebnis auch durch die Messung der Geschwindigkeit der Luftblasen in einem WELDON'schen Cylinder nach einer sehr

sinnreichen Methode bestätigt gefunden. Er giebt in seiner Arbeit Formeln zur Berechnung der Berührungseinheiten von Gas und Flüssigkeit, welche man erhält: a. beim Durchpumpen, resp. b. beim Durchsaugen von Gasen durch Flüssigkeiten und c. beim Einpressen von Gasen in Flüssigkeiten, welche sich in oben mit belastetem Ventile versehenen geschlossenen Gefäßen befinden. Aus diesen Formeln ist ersichtlich, daß bei allen drei Methoden bei gleichen Bedingungen die Berührung von Gas und Flüssigkeit ungefähr gleich groß ist.

Vf. hat dies auch beim Carbonisieren von Sodalaugen bestätigt gefunden. Der Kraftaufwand und die Nutzwirkung der drei Verfahren ist jedoch ganz verschieden. Er zeigt, daß die Anzahl der für 1 mk erzeugten Berührungseinheiten oder die Nutzwirkung bei dem ersten Verfahren am größten ist, dann folgt das zweite, schließlich das dritte Verfahren. Nach der Theorie steigt die Nutzwirkung beim ersten und dritten Verfahren, wenn eine höhere Flüssigkeitssäule verwendet wird. In der Praxis zeigt sich aber, daß das Arbeiten nach diesen Verfahren unter diesen Umständen teurer wird, da das Pumpen von Gasen gegen sehr hohen Druck bedeutende Kosten verursacht. Die Nutzwirkung des zweiten Verfahrens nimmt bei höherer Flüssigkeitssäule ab. Dieses Verfahren wird daher auch nur dann verwendet, wenn man es nicht umgehen kann, z. B. bei Gasen, welche Metalle angreifen. Alle Verfahren haben einen großen Nachteil gemein: sie besitzen nämlich keinen vollständigen Gegenstrom. (Journ. Soc. Chem. Ind. **4.** 639; Pol. Journ. **259.** 469—71.)

Das Wassergas. von SCHIELE. Wassergas, d. h. Kohlenwasserstoff, erzeugt durch Zersetzung des Wassers mittels glühender Kohlen, wurde schon von ULLMANN und BANG hergestellt. Es war aber nie gelungen, die Fabrikation desselben im großen lohnend zu machen. Das Wassergas wird jetzt noch fast ausschließlich zum Heizen benutzt. Zuerst wurde es gewerbsmäßig in Schweden hergestellt; die dortige Gesellschaft hatte aber keinen Erfolg und löste sich auf. Der Amerikaner STRONG hat zuerst ein brauchbares Verfahren erfunden, welches heute noch in Anwendung ist. Versuche im großen Maßstabe sind in Deutschland nur in Frankfurt a. M. und Essen gemacht worden, in welch letzterem die Firma SCHULZ, KNAUDT & CO. das Verfahren zum Betriebe ihrer Fabrik anwendet.

Der Apparat, welcher zur Herstellung des Wassergases verwendet wird, besteht aus einem einfachen, durch drei Scheidewände in besondere Kammern abgeteilten viereckigen Ofen, welcher mit Kohlen gefüllt wird. Von der einen Seite wird die Luft unter einer Spannung von 30—40 cm eingeführt, von der anderen der zu zersetzende Dampf unter einem Druck von vier Atmosphären. Bei 550° zersetzt sich das Wasser, der Dampf tritt der Luft entgegen in den Kohlenraum ein. Je höher er in die Kohlen eindringt, desto mehr bildet sich Gas. Durch Schieber wird die Hitze reguliert. Die linke Kammer und die rechte Doppelkammer sind mit feuerfesten Steinen ausgefüllt, um Luft und Dampf zu erhitzen, bevor sie in die glühenden Kohlen kommen. Eine Hauptsache ist, möglichst wenig von der Wärme zu verlieren, welche nötig ist, die Kohlen in Glut zu erhalten. Ein großer Mißstand war früher der Staub, welcher sich aus der Kieselsäure bildete und sich in Flocken niederschlug, alle Öffnungen, Schieber etc. verstopfend. Dem ist jetzt durch eine verbesserte Konstruktion der Retorte abgeholfen. Das Wassergas enthält 46 p. c. Wasserstoff und 3 p. c. Kohlensäure; Kohlenoxydgas und Wasserstoff bilden die Hauptbestandteile des Wassergases, von dem man auch in kleinen Apparaten große Mengen erzeugen kann. Die Wände des Apparates werden durch die große Hitze an den Ecken stark angegriffen. Dem hat man durch Wasser, das hinter jenen zirkuliert, abgeholfen. In Amerika hat die Verwendung des Wassergases bereits großen Umfang gewonnen, weil man dort sehr billiges Naphta hat, welches zum Umwandeln des Wassergases in Leuchtgas dient. Viele Gasanstalten haben daher ihre alten Einrichtungen still gestellt und sich auf die Herstellung von Wassergas geworfen.

Außer den oben genannten Mißständen kamen auch sehr starke und gefährliche Explosionen vor, welche im unteren Teile des Ofens entstanden, wo sich die Gase ansammeln. Man vermeidet sie jetzt durch Einlassen des Dampfes, ehe die Kohlen weißglühend sind. Ein weiterer, an sich sehr angenehmer, aber sehr gefährlicher Mißstand ist, daß das Wassergas geruchlos ist. Man kann ihm aber leicht einen Geruch verleihen oder durch Sicherheitsapparate der Gefahr vorbeugen. Die Vorteile des Wassergases als Heizstoff sind sehr bedeutend. Man braucht keine Kohlen mehr aufzuspeichern; das Gas wird uns in den jetzigen Gasleitungen zugeführt. Es giebt keine Asche, also keinen Staub und Schmutz in den Wohnungen. Zum Schmelzen von Metall ist es ausgezeichnet geeignet, weil es große Hitze entwickelt und frei von allen schädlichen Bestandteilen ist. Es oxydiert die Metalle nicht, giebt keinen Ruß, was für das Schmelzen sehr wichtig ist, und ist sehr billig. Bei Kesselfeuerungen braucht man keinen Heizer. Die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. hat gefunden, daß das Wassergas sehr gut zum Schmelzen von Gold und Silber zu verwenden sei. Um 1 kg Gold zu schmelzen, braucht man nicht mehr Gas, als um einen Raum von 200 c' auf 16° C. zu bringen, also sehr wenig. Zwei Teile Wassergas entsprechen einem Teile gewöhnlichen Leuchtgases, dasselbe ist aber um weit mehr als das Doppelte billiger, als letzteres.

Vf. steht eben mit einer großen Krankenanstalt in Untersuchung, um dieselbe für 700 Per-

sonen mit Wassergas zu versehen. Um das Wassergas in Leuchtgas zu verwandeln, wird Öl- oder Naphtadampf zugeführt, oder es wird in der gewöhnlichen Weise durch Naphta karburiert, wodurch es grofse Leuchtkraft erhält. Wassergas wurde in seinen verschiedenen Anwendungen vorgezeigt, auch mit Magnesiumkämmen, von denen der Vf. übrigens nicht viel hielt. Bewährt sich aber die AUER'sche Erfindung (S. 462), dann dürfte das Wassergas um einen bedeutenden Schritt weiter gerückt sein. (Vortrag, geh. im mittelrhein. Fabrikantenverein; Patentanwalt; Ind.-Bl. **28.** 196—97.)

Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen erhält eine neue Reihe von Farbstoffen durch *Einwirkung von Dioxyweinsäure oder Carboxytartronsäure auf Hydrazine.* Zunächst verbinden sich gleiche Moleküle der Dioxyweinsäure und des Hydrazins unter Bildung von Kondensationsprodukten mit wenig ausgesprochenem Farbstoffcharakter; dann vereinigen sich dieselben mit einem ferneren Molekül einer Hydrazinverbindung. Praktisch brauchbar sind *Phenylhydrazin* und seine Homologen, *Naphtylhydrazine* und deren Sulfosäuren.

Es werden z. B. 10 Tle. dioxyweinsaures Natron in 30 Tln. Wasser verteilt und mit 35 Tln. Salzsäure von 20° B. versetzt. Zu der so entstandenen klaren Lösung setzt man dann eine Lösung von 12,8 Tln. Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 Tle. Wasser und erwärmt gelinde. Es scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag aus; nach zwölfstündigem Stehen wird dieser auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Der so erhaltene lichtgelbe Farbstoff ist in Alkalien und Alkohol leicht und vollständig, in Wasser schwer und unvollständig löslich.

Nach einer zweiten Vorschrift werden 10 Tle. dioxyweinsaures Natron mit 16 Tln. Wasser angerührt und auf etwa 40° erwärmt; bei dieser Temperatur werden die zur Lösung des Salzes erforderlichen 13 Tle. Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird filtriert und mit einer klaren Lösung von 20 Tln. Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Tln. Wasser und 10 Tln. 30 prozentiger Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf etwa 80°. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtriert, geprefst und getrocknet; derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und giebt ein reines, lichtbeständiges Gelb auf tierischer Faser.

Verwendet man in vorstehender Vorschrift zunächst nur die Hälfte der angegebenen Menge von Phenylhydrazinsulfosäure und setzt dann nach erfolgter Ausscheidung des hellgelben krystallinischen Kondensationsproduktes 1 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat (6,4 Tle.) hinzu, so entsteht ein gelber Farbstoff, der sowohl in Alkohol, als auch in Wasser löslich ist.

Die in derselben Weise dargestellten Verbindungen von Dioxyweinsäure mit den Tolyl- und Xylylhydrazinen und deren Sulfosäuren sind gelbe Farbstoffe; α- und β-Naphtylhydrazin und deren Sulfosäuren liefern orange bis orangerote Kondensationsprodukte. (D. Pat.; Pol. Journ. **259.** 244.)

Inhalt: André, G., Einw. von Wasser u. Ammoniak auf Methylenchlorid 692. — Beasley, Entphosphorung des Eisens 702. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. gelber Farbstoffe 704. — Blarez, Ch., Best. der absol. Azidität der organ. Flüssigk. 691. — Bourgeois, L., Krystallis. Barium- und Strontiumtitanate 692. — Brown, A. J., Bacterium aceti 697; Essigferment, welches Cellulose bildet 699. — Coloriano, Krystallis. Arseniate 691. — Engel, R., Verb. des Zinnchlorids mit Chlorwasserstoff 692. — Esmarch, E., Nachw. von Mikroorganismen 699. — De Forcrand, Verb. v. Methylalkohol mit Baryt 692; Einw. v. Baryt auf Methylalkohol 693; Barythydrat 694. — Gehring, G., Monochloressigsäurebutyläther 697. — Henry, L., Normale Dinitrile 695. — Heräus, W., Über Bakterien 699. — Hurter, F., Behandlung der Flüssigk. mit Gasen 702. — Klein, E., Bakteriolog. Untersuchungsmethoden 699. — Merck, E., Darst. von Pepton 701. — Moissan, H., Einw. d. elektr. Stromes auf Fluorwasserstoffsäure 690 und 691. — Munro, J. M. H., Bild. von Nitraten in Wässern 700. — Quantin, Reduktion von Calciumsulfat 701. — Rousseau, G., Manganite des Natriums 692. — Schiele, Wassergas 703. — Sohnke, J., Verh. d. Mikroorganismen in kohlens. Wasser 699. — Verneuil, A., Einw. von Chlor auf Kaliumselenocyanat 689. — Wolffhügel, G., und O. Riedel, Vermehrung der Bakterien in Wasser 697.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I ist soeben erschienen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine Beilage von **Julius Springer** in Berlin.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Septemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Über Thermostaten, Thermoregulatoren und das Konstanthalten von Temperaturen,

von

Dr. Hermann Rohrbeck.

Brutapparate, Apparate zum Sterilisieren und Erstarren von Blutserum.

Der mit doppelter Wandung zur Aufnahme von Wasser und mit den nötigen Tuben für Thermometer und Thermoregulator versehene Apparat (Fig. 1 und 2 s. umstehend) wird durch ein oder zwei doppelwandige Thüren, die die Luftzirkulation in diesen selbst gestatten und ebenso wie der ganze Apparat mit Filz bekleidet sind, geschlossen. Das Innere, aus gewelltem Kupfer- oder Messingblech hergestellt und durch eine in Holzrahmen gefafste Glasthür verschliefsbar, ist durch die beim Schlusse der äufseren Thür durch die an dieser Stelle gebildete Luftschicht gegen Temperatureinflüsse geschützt. In den mit Wasser gefüllten Zwischenraum des Apparates sind lange und schmale Rohre oder Kasten unten und oben hineingelegt, durch die der Innenraum mit der Atmosphäre in Verbindung steht, und deren in dieselbe mündende Öffnungen reguliert werden können. Das um dieselben zirkulierende Wasser wärmt die von aufsen in dieses System eintretende Luft an und läfst sie so in das Innere des Apparates gelangen, aus dem sie durch die gleiche Vorrichtung im oberen Teile wieder entweicht. Dies hat den Vorteil, dafs durch die im Inneren stattfindende Luftzirkulation ein Ausgleich der Temperaturunterschiede in den verschiedenen Zonen hergestellt und der Eintritt kalter Luft in das Innere vermieden wird. Zur gleichmäfsigen Erwärmung des Wassers und somit der Metallflächen ist der Zwischenraum mit unter sich verbundenen dünnen Kupferstreifen durchsetzt, welche bekanntlich die Temperaturunterschiede im Wasser ungemein schnell ausgleichen.

So wurden beim Anheizen des Apparates mit kaltem Wasser an vier genau miteinander verglichenen Thermometern gröfsere Temperaturdifferenzen als 0,2° nicht wahrgenommen. War der Apparat aber auf eine bestimmte Temperatur eingestellt, so war es überhaupt nicht möglich, Differenzen an den betreffenden Stellen im Wasser zu konstatieren. Es gelingt so, dem Arbeitsraume eine sehr gleichmäfsige Temperatur zu geben, welche gegen die des Wassers je nach der Individualität des Apparates um 0,1—0,3° niedriger ist.

Die lästige Tropfenbildung am Boden beim Anheizen der Apparate ist leicht durch einige Streifen von dünnem Kupferbleche, die, unter sich verbunden, zwischen den Vierfufs und den Boden des Apparates gelegt werden, zu vermeiden. Die Wärme verteilt sich bei genügender Anzahl dieser Streifen so gleichmäfsig über die ganze Fläche, dafs kaum ein Anflug von Beschlag entsteht. Um die gewünschte Temperatur in den Apparaten zu fixieren, bedient man sich für die Temperatur von 25—45 und von 50—80° je eines

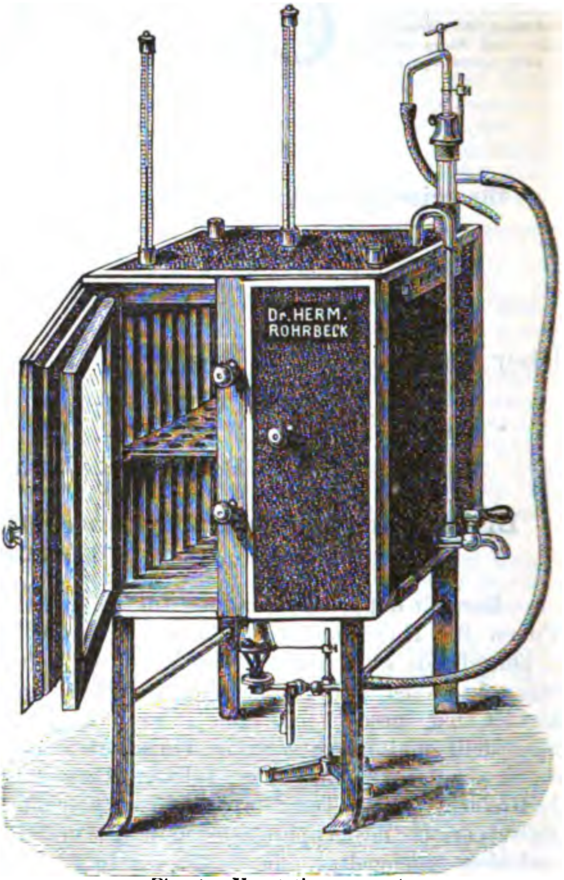


Fig. 1. Vegetationsapparat.

Thermoregulators.

Als Thermoregulator wählt man die auf Seite 708 abgebildete, von Lothar Meyer veränderte Form des vereinfachten Bunsen'schen Regulators (Fig. 3), dessen Gaszuführungsrohr sich aber von diesem durch die Form des unteren Teiles und die Gröfse der Reserveöffnung unterscheidet.

Aus dem nicht ellipsenförmig, sondern gerade verlaufenden Rohre ist unten aus der Wandung ein sehr spitzes Dreieck ausgeschnitten, dessen saubere Ausführung zu dem exakten Funktionieren ein Erfordernis ist. Dasselbe wird, um jedes mechanische Anhaften des Quecksilbers durch rauhe oder unebene Stellen zu vermeiden, wodurch sich die Gaszuleitungsröhre zu spät öffnen, die Temperatur also fallen könnte, poliert oder verschmolzen. Ist der Ausschnitt nicht scharfkantig, so tritt leicht ein permanentes Zucken der Flamme ein, während, wenn er nach oben nicht spitz genug verläuft, eine feine Einstellung unmöglich ist. Die Reserveöffnung ferner mufs so klein sein, dafs die Flamme des Brenners, sobald sie aus dieser gespeist wird, nicht mehr im stande ist, dem Thermostaten Wärme zuzuführen, dennoch aber am Verlöschen gehindert wird. Am sichersten hat man die richtige Gröfse der Öffnung dann getroffen, wenn das aus derselben ausströmende Gas beim Entzünden mit völlig blauer Flamme verbrennt. Diese innere Gaszuleitungsröhre wird zum bequemen Verstellen durch einen gut schliefsenden Kork (nicht Gummistopfen) im eigentlichen Regulator befestigt und stets zentrisch verschoben, damit das Quecksilber sich überall frei um dieselbe bewegen kann. Fig. 4 zeigt das Instrument in exakterer Ausführung (S. 708).

Die Gaszuleitungsröhre *A* aus Metall, so weit sie mit dem Quecksilber in Berührung kommt, aus Stahl hergestellt, ist in eine Stopfbüchse *B* gasdicht eingeschliffen, in der sie mit einer Schraube *F* in beliebiger Höhe festgestellt wird. Dient die durch *E* zu bewirkende Verschiebung des Rohres und die angebrachte Millimeterskala zur annähernden Einstellung des Gaszuleitungsrohres, so wird die feine Einstellung durch mittels Mikrometerverschraubung *C* erfolgende Verstellung der ganzen Stopfbüchse bewirkt. Da ein Schraubenumgang eine Rohrverschiebung von $^1/_2$ mm ausmacht, der Kreisumfang aber in 20 Tle. geteilt ist, so ist es möglich, das Rohr bis auf $^1/_{40}$ mm genau zu verschieben.

Es ist aber leicht, den Regulator so herzurichten, dafs eine Verschiebung der Röhre um 1 mm einer Temperaturveränderung von 0,1°, resp. einem Vielfachen davon entspricht, und daher mit einem solchen Instrumente möglich, Temperaturen bis auf $^1/_{400}{}^0$ genau einzustellen und durch Druckerhöhung oder Verminderung beliebig zu verändern.

Mit dieser Präzisionsführung wird das Regulatorrohr entweder durch eine Armatur, in welche es eingekittet ist, verschraubt, oder auch in der Art, wie es Fig. 5 (S. 708) veranschaulicht, mittels Gummirohr von entsprechender Weite verbunden. In diesem Falle ist die diese Führung umschliefsende Messinghülse mit einem plangeschliffenen Ansatze statt der Verschraubung versehen, der durch die Gummiröhre so gegen das Regulatorrohr gedrückt wird, dafs die Stopfbüchse vollkommen fest über der Mitte desselben fixiert und gasdicht mit derselben verbunden ist.

Kann man also auf diese Weise durch mechanische Vorrichtung die Temperaturgrade auf Längeneinheiten übertragen, so ist andererseits zum Konstanthalten einer Tem-

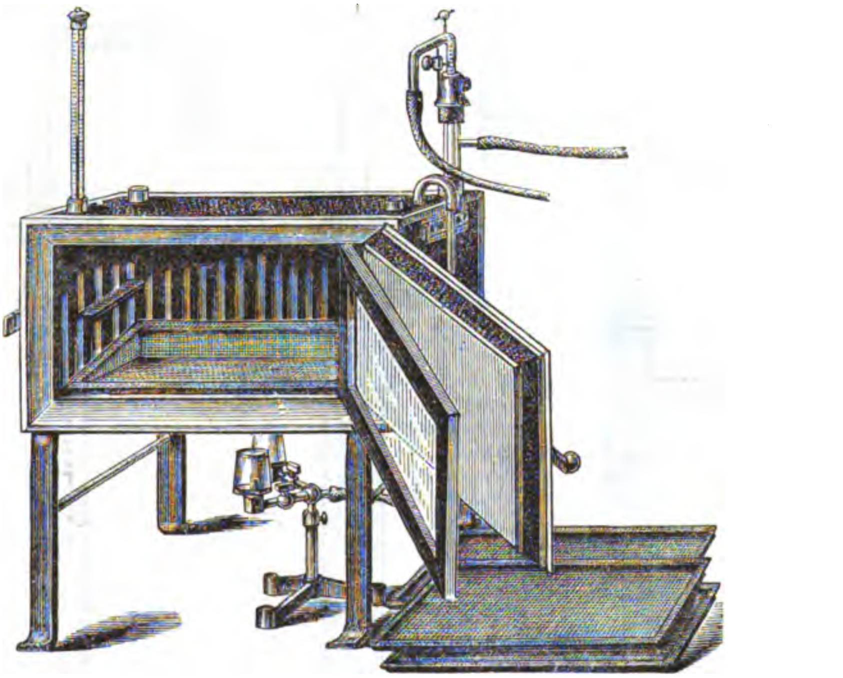


Fig. 2. Apparat zum Sterilisieren und Koagulieren von Blutserum.

peratur erforderlich, eine einmal zur Oberfläche des Quecksilbers fixierte Stellung der Gaszuleitungsrohre unverändert beibehalten zu können, denn beides zusammen wird erst die Herstellung einer konstanten Temperatur ermöglichen.

Die Empfindlichkeit des Regulators wird durch Einführen von Flüssigkeiten, wie das Andreä (Wied. Ann. **4.** 614), Lothar Meyer (Ber. Chem. Ges. 1883; Ztschr. anal. Chem. 1884. Hft. 1. 193) u. a. gezeigt haben, erheblich gesteigert. Benutzte man im allgemeinen derartige Regulatoren zum Konstanthalten von Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes der eingeführten Flüssigkeit, so ist man im stande, durch die aus der Zeichnung ersichtliche Verlängerung des Regulatorrohres die Dampftension einer leicht verdampfenden Flüssigkeit ebensowohl über, als unter ihrem normalen Siedepunkte zu benutzen und so mit einem mit Äther gefüllten Regulator Temperaturen von 20—45° und noch höher auf $\frac{1}{10}{}^0$ genau fixieren zu können.

Da die Dampfspannung einer Flüssigkeit bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte ist, so ist der Regulator um so empfindlicher, je mehr diese Spannkraft bei geringen Temperaturdifferenzen variiert. Die Dampfspannung des Äthers ist nach den Versuchen von Regnault (Wüllner III. 615 1875.) bei +20° 433 mm, bei +25° 526 mm, bei +30° 636 mm, bei +35° 763 mm, bei +40° 909 mm, mithin ändert sie sich um 18, resp.

22, 25, 29 mm. Es wird also ein mit Äther gefüllter Regulator sich unschwer auf Bruchteile von Zehntelgraden zwischen diesen Temperaturen von 20—40° einstellen lassen, wenn man nur dafür sorgt, daſs die Ätherdämpfe durch die Quecksilbersäule im Regulator immer unter dem für die betreffende Temperatur erforderlichen Drucke stehen. Das Regulatorrohr ist daher so lang zu wählen, daſs bei niedrigstem Barometerstande, der bei uns ungefähr 730 mm betragen kann, die Ätherdämpfe bei 40° unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 909 mm Länge stehen, daſs es also stets eine solche von 909 minus 730 mm aufnehmen kann. Es empfiehlt sich aber, dem Regulator, der sich mindestens bis zur oberen Quecksilberkuppe innerhalb des Thermostaten befinden muſs, aus praktischen Gründen eine Länge von mindestens 30 cm zu geben und das Diaphragma nahe der Mitte anzubringen. Man erhält dann sehr exakte Resultate, unter Umständen während längerer Zeitdauer absolut konstante Temperatur des Innenraumes.

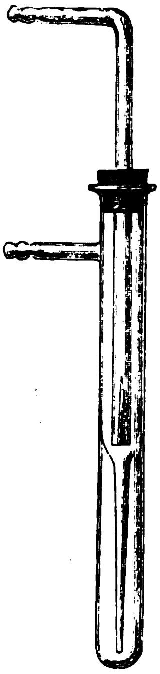


Fig. 3.

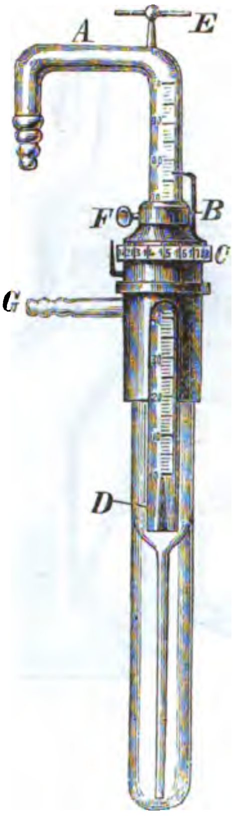


Fig. 4.

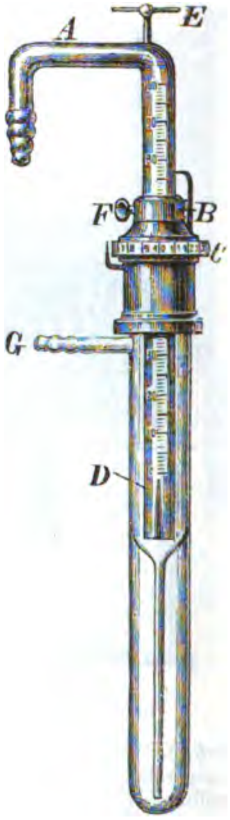


Fig. 5.

Was das Füllen des Regulators anlangt, so ist das von Lothar Meyer angegebene Verfahren mittels Luftpumpe sehr bequem, indessen gelingt es auch leicht ohne eine solche dadurch, daſs man den unteren Teil des Regulators, den Regulierraum, zuerst ganz oder teilweise mit Äther anfüllt und diesen dann durch mehr oder weniger viel Quecksilber, je nach den Temperaturgraden, zwischen denen der Regulator gebraucht werden soll, ersetzt. Zu dem Zwecke gieſst man einige Kubikzentimeter Äther in das Instrument und taucht es bis zum Diaphragma in heiſses Wasser. Der Äther, der zum teil in den unteren Raum geflossen, gerät in lebhaftes Sieden und reiſst die Luft aus dem Regulierraume mit heraus. Auf diese Weise kann man denselben beliebig luftleer machen, indem sich der Regulator durch abwechselndes Eintauchen in warmes und dann stark abgekühltes Wasser der entstandenen Luftverdünnung entsprechend mit Äther füllt. Es ist dabei zweckmäſsig, mit einigen Tropfen Quecksilber die untere Öffnung der Trichterröhre zu verschlieſsen, um das Wiedereindringen von Luft zu verhindern. Ist die Luft

so, je nachdem man die Ätherdämpfe mit derselben wirken lassen will, mehr oder weniger verdrängt, so beschickt man den Regulator etwa bis zu $^3/_4$ des oberen Teiles mit Quecksilber und setzt ihn allmählich der höchsten Temperatur aus, bis zu der er funktionieren soll. Der überflüssige Äther entweicht durch das Trichterrohr und sammelt sich oberhalb des Quecksilbers, das an seine Stelle tritt, an. Diese Reaktion verläuft, wenn die Temperatur plötzlich steigt, oft etwas stürmisch, wobei das Quecksilber leicht herausgeschleudert wird. Man thut deshalb gut, das seitliche Rohr mit einem Gummischlauche zu versehen, diesen in eine Flasche zu leiten und die obere Öffnung des Regulators mit einem Stopfen zu verschliefsen. Nachdem so die erforderliche Menge Äther abgesperrt, entfernt man den Überschufs, läfst abkühlen und giefst in dem Mafse, als sich die Ätherdämpfe kondensieren, Quecksilber nach, bis dies bei der umgebenden Temperatur von 15 bis 17° C. im Trichterrohre stehen bleibt. Der so hergerichtete Regulator wird mit der Gaszuführungsröhre montiert, in bekannter Weise verbunden und auf seine Genauigkeit kontrolliert, wobei ein gut gefüllter Regulator merkliche Temperaturdifferenzen, konstanten Barometerstand vorausgesetzt, innerhalb einiger Stunden nicht ergeben darf. Für Temperaturen von 20—40° verwendet man zur Füllung absoluten wasserfreien Äther von 45 bis 80°, ein Gemisch von Alkohol und Äther, das Quecksilber selbstverständlich in reinem Zustande. Da, wie wir gesehen haben, ein solcher Regulator vom Luftdrucke abhängig ist, so erübrigt es noch, den Einflufs der Barometerschwankungen auf denselben zu betrachten.

Da die Dampfspannung des Äthers 636 mm bei 30°, 763 mm bei 35°, 909 mm bei 40° ist, so entspricht:

763 —636 = 127 mm einer Temperaturdifferenz von 5° für die Grade von 30—35
909 —763 = 146 mm einer Temperaturdifferenz von 5° für die Grade von 35—40,

also $\frac{127}{5} = 25{,}4$, resp. $\frac{146}{5} = 29{,}2$ mm einem Temperaturunterschiede von 1°. Es wird sich also bei einer Barometerschwankung von 2,5, resp. 2,9 mm die Temperatur im Thermostaten um $^1/_{10}{}^0$ ändern müssen.

Für 2,5, resp. 2,9 können wir aber unbeschadet im Mittel 2,7 für die in betracht kommenden zehn Grade setzen. Die mittlere tägliche regelmäfsige Barometerschwankung ist aber in unseren Breitegraden nur ungefähr 0,65 mm, es würde die tägliche Beeinflussung daher auch nur 0,025° im Mittel betragen können. Da aber gleichwohl gröfsere unregelmäfsige Variationen innerhalb eines Tages vorkommen, so müssen wir dieselben demnach berücksichtigen. Würde der Regulator bei einem Barometerstande von 730 mm in Thätigkeit gesetzt und das Barometer von da ab permanent bis 780 mm gestiegen sein, also um 50 mm, so würde dies ein Erhöhen der anfänglichen Temperatur um $\frac{50}{27}{}^0$, also nahezu 2° bedingen. Solche Schwankungen vollziehen sich aber sehr langsam, es bedarf deshalb keiner grofsen Aufmerksamkeit, um die dadurch bedingten erheblichen Temperaturschwankungen im Thermostaten auf ein Minimum zu reduzieren. Das Quecksilber im Regulator wird bei fallendem Barometer steigen, wegen des geringen Druckes, unter dem die Ätherdämpfe stehen, bei steigendem aber fallen, man braucht daher nur die Gasleitungsröhre in der Höhe zu verstellen, und zwar bei steigendem Barometer nach unten, bei fallendem nach oben.

Dafs der Luftdruck den Regulator und somit die Temperatur des Thermostaten in dem angegebenen Sinne beeinflufst, ergeben auch nachstehende Zahlen, die bei einem Thermostaten, der auf die Temperatur von 37,4° eingestellt war, erhalten wurden.

Es war

am	9.	10.	11.	12.	13. März
der Barometerstand:	773	774	771	768	770 mm
die Temperatur:	37,4	37,42	37,3	37,17	37,20°.

Wir sehen also, dafs die Temperatur steigt, wenn das Barometer steigt, und dafs die Temperatur fällt, wenn das Barometer fällt. Die Temperatur kann sich in dieser Weise aber nur ändern, wenn das Quecksilber des Regulators die in ihrer Anfangsstellung belassene Gaszuführungsröhre bei fallendem Barometer früher, bei steigendem aber später abschliefst, als bei der Temperatur, auf die der Apparat eingestellt war, die Ätherdämpfe also das Niveau des Quecksilbers bei abnehmendem Luftdrucke heben, und umgekehrt.

Berechnen wir aus obigen Daten die Temperatur, auf die sich der Apparat hätte einstellen müssen, so sehen wir auch, dafs es für unsere Betrachtungen ohne wesentliche Bedeutung ist, ob wir pro 1 mm Quecksilberdruck 0,04 oder 0,035 oder 0,037° Temperatur-

veränderung zu grunde legen. Da die Differenz der aufeinander folgenden Barometersäule 1, resp. 3, 3, 2 mm ergiebt, so hätte die Temperatur sein müssen:

					sie war beobachtet
am 10. März	37,4	+ 0,04	=	37,44	
oder		+ 0,035	=	37,43	. . . . 37,42°
am 11. März	37,42	— 0,12	=	37,30	
oder		— 0,10	=	37,32	. . . . 37,30°
am 12. März	37,30	— 0,12	=	37,18	
oder		— 0,10	=	37,20	. . . . 37,17°
am 13. März	37,17	+ 0.08	=	37,25	
oder		+ 0,075	=	37,24	. . . . 37,20°.

Am 14. März stand das Barometer mittags bei der ersten Beobachtung 768, die Temperatur aber 37°. Es hätte sich aber eine Temperatur von 37,12° ergeben müssen.

$$\begin{array}{r} 770 \\ -768 \\ \hline 2\text{ mm} \end{array} = \frac{2}{27}^{0} = -0{,}08 = \begin{array}{r} 37{,}20 \\ -0{,}08 \\ \hline 37{,}12^{0}. \end{array}$$

Es liefs dies ein weiteres Fallen des Barometers vermuten. Bei der zweiten Beobachtung stand auch das Barometer auf 765 mm. Es war also gegen den 13. um 5 mm gefallen. 5 mm aber müssen $\frac{5}{27}^{0}$ ausmachen, also ein Minus von 0,18° ergeben, also:

$$\text{berechnet: } \begin{array}{r} 37{,}20^{0} \\ -0{,}18^{0} \\ \hline 37{,}02^{0}, \end{array} \text{ beobachtet: } 37{,}00^{0}.$$

Bestätigen diese Zahlen schon genügend das Gesagte, so geht dies aus dem folgenden, etwas anders angeordneten Versuche, bei dem die Barometerschwankungen bedeutend erheblicher waren, noch mehr hervor. Es wurde die Temperatur vorher berechnet, auf die sich der Apparat bei dem augenblicklich herrschenden Barometerstande einstellen mufste unter zu Grundelegung des früher beobachteten Barometerstandes und der zugehörigen Temperatur. Die Temperatur des Apparates und der Barometerstand wurden notiert, der Apparat aufser Betrieb gesetzt und dann von neuem, ohne den Regulator zu verstellen, in Thätigkeit gebracht, der Barometerstand wieder notiert und aus der Differenz dieser beiden Ablesungen die Temperatur ermittelt. Für die vier Tage, 15.—18. März, stellte sich dies folgendermafsen:

Die Barometerstände am	14.	15.	16.	17.	18. März
waren	765	755	757	762	767 mm;

indem die Gaszuführungsröhre in ihrer Anfangsstellung belassen wurde, berechnete sich die zu erwartende Temperatur wie folgt:

Am 14. Barom. 765, am 15. Barom. 755 = —10 mm = —0,37
der Temperatur des vorigen Tages.

Es war also zu erwarten

beobachtet

am 15. März 37,60 —0,37 = 36,93° . . . . 37,00°

Barom. am 16. März 757 mm (Barom. vom 15. = 755 mm)

also: $+2\text{ mm} = +\frac{2}{27} = +0{,}08 = 37{,}00 + 0{,}08 = 37{,}08^{0}$ 37,10°

Barom. am 17. März 762 mm (Barom. vom 16. = 757 mm)

also: $+5\text{ mm} = +\frac{5}{27} = +0{,}19 = 37{,}19 + 0{,}10 + 37{,}29^{0}$ 37,30°

Barom. am 18. März 767 mm (Barom. vom 17. = 762 mm)

also: $+5\text{ mm} = +\frac{5}{27} = +0{,}19 = 37{,}3 + 0{,}19 + 37{,}49^{0}$ 37,50°

Es ist daher klar, daſs sich die Temperaturschwankungen des Thermostaten parallelisieren lassen, bei vermindertem Luftdruck durch Heben und bei steigendem durch Hineinsenken der Gaszuführungsröhre.

Es fragt sich nun, um wieviel die Gaszuleitungsröhre verstellt werden muſs. Da die Dämpfe im Regulierraume bei fallendem Barometer ausgedehnt, bei steigendem aber zusammengedrückt werden, der Barometervariation daher unter allen Umständen entgegenwirken müssen, so darf die Röhre nicht um die ganze Barometervariation, sondern nur um diese minus der bei der betreffenden Temperatur entstehenden Differenz der Dampftension verstellt werden, also um D—S, wenn D die Differenz der Barometerstände und S die Differenz der Dampftension bedeutet. Die Dampftension wirkt aber stets so, daſs sie die Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel herab-, im offenen in die Höhe drückt, es kommt deshalb im offenen Teile des Regulators, und auf diesen kommt es an, nur die Differenz dieser beiden Niveauveränderungen, welche in engen Grenzen $S - \frac{1}{S}$ betragen wird, zur Wirkung. Sei S die Differenz der Dampftension für 0,1°, so kann man dieselbe für die Temperaturdifferenz t auch ausdrücken durch $\frac{S}{0{,}1} \cdot t$, wo $\frac{S}{0{,}1}$ konstanter Faktor ist.

Infolge des Luftdruckes aber nähern sich die Kuppen bei steigendem Barometer, während sie sich bei fallendem voneinander entfernen. Die dadurch bedingte Niveauveränderung im geschlossenen Schenkel $\frac{1}{D}$ ist bei fallendem Barometer zu addieren, bei steigendem zu subtrahieren. Obwohl so, wenn man die Querschnitte des Regulators im oberen und unteren Teile als gleich annimmt, was bei unserem Regulator nahezu der Fall ist, eine Formel erhältlich ist, die, für die Temperatureinstellung benutzt, mehrfach gute Resultate ergab, so sieht man besser von einer solchen ab und verfährt, um die Temperatur konstant zu halten, einfach folgendermaſsen. Man setze den Thermostaten mit dem Regulator in Thätigkeit und kontrolliert zunächst, ob sich die Temperatur des Thermostaten proportional der Röhrenverschiebung ändert, indem man die Röhre mehrere Male um eine gewisse Anzahl Millimeter verschiebt, wobei man durch event. Zufüllen oder Fortnehmen von Quecksilber den Regulator sich so herstellt, daſs eine Röhrenverschiebung von 1 mm, wie oben angegeben, proportional ist einer Temperaturdifferenz von 0,1° oder einem Vielfachen davon. Sollte dies wegen des schwankenden Barometerstandes Schwierigkeit machen, so wird der Apparat auf eine bestimmte Temperatur eingestellt, diese und der Barometerstand notiert und nach einiger Zeit (1—2 Stunden) von neuem abgelesen, die entstandene Temperaturdifferenz durch Verschieben des Rohres wieder ausgeglichen und dies mehrmals wiederholt. Addiert man dann die verschiedenen Temperaturdifferenzen für sich und ebenso die Millimeteranzahl der Röhrenverschiebung, so erhält man im Mittel die einer Rohrverschiebung von 1 mm entsprechende Temperaturdifferenz.

Hat man nun ein sehr empfindliches Thermometer im Luftraum, ein zweites und den Regulator im Wasser, so macht sich hier jede Schwankung bemerkbar, viel früher, als sie den Innenraum beeinfluſst.

Man beobachtet daher das Thermometer im Wasser und verstellt, sobald sich eine Differenz bemerkbar macht, die Gaszuleitungsröhre pro 0,1° um 1 mm, resp. um die Gröſse, welche man für die Temperaturdifferenz von 0,1° ermittelt hat. Der Regulator funktioniert dabei so genau, daſs er die Luftdruckveränderung durch beginnendes Sinken des Thermometers im Wasser früher anzeigt, als das Barometer. Auf diese Weise macht es keine Schwierigkeit, mit einem empfindlich eingestellten Regulator den Innenraum stundenlang absolut konstant zu halten.

Daſs die Schwankungen der Thermostaten selbst bei gröſseren Barometervariationen mit solchen Thermoregulatoren nicht erheblich sind, und eine täglich ein- bis zweimalige Beobachtung des Thermometers im Wasser vollkommen genügt, sobald Temperaturdifferenzen von 0,1—0,2° nicht in Frage kommen, ergiebt sich aus nachstehenden Versuchsreihen mit Barometerschwankungen von 9 mm (762, 771 mm), 13,5 mm (749,5 763 mm) bezüglich 18 mm 750—768 mm, bei welchen gröſsere Temperaturschwankungen als 36,6—36,7, resp. 33,90—34,1, resp. 36,5—36,8° nicht stattfanden.

Es sollte der Thermostat auf eine Temperatur von 34° eingestellt werden.

Das Barometer stand am 4. April 762 mm, die Temperatur des Apparates war in der Luft 34,00°, im Wasser 34,10°; am 5. April B. 761 mm, T. in der Luft 33,90°; im Wasser 34,00°; am 6. April B. 751 mm, T. in der Luft 35,50°, im Wasser 33,70, ohne daſs an dem Regulator gestellt wurde.

Eine Differenz von 11 mm hatte also eine Temperaturdifferenz im Wasser von 0,4° hervorgerufen, welche, da der Regulator sich im Wasser befindet, für die Einstellung zu grunde zu legen ist. Das Barometer und die Temperatur waren gefallen, es mufste demnach die Röhre herausgezogen werden. Als die Röhre um 2,5 mm verstellt wurde, stieg die Temperatur des Innenraumes auf 34,00°, die des Wassers auf 34,10°. Eine Verschiebung von 2,5 mm war daher im stande, die durch 11 mm Barometervariation hervor gerufene Temperaturänderung von 0,4° zu beseitigen. Demnach entsprach:

$$1 \text{ mm R} = \frac{0{,}40}{2{,}5} = 0{,}16^\circ$$

$$\tfrac{1}{2} \text{ „ R} = 0{,}08^\circ.$$

Vom 8.—17. April ergab sich nun die Temperatur der Thermostaten mit diesem Regulator folgendermafsen:

Regulator Nr. 1.

Datum	Zeit	Barometerstand mm	Regulator mm	Temperatur der Luft Grad	Temperatur des Wassers Grad
8. April	A. ½8	749,5	14,3	34,00	34,20
9. „	9	753	14,0	34,10	34,35
	½2	753,5	13,5	34,02	34,20
	—	755	12,5	34,00	34,19
10. „	9	755	12,5	34,00	34,18
	½1	755	12,5	33,99	34,16
	½8	753	13,5	33,90	34,00
11. „	1	750	13	33,90	34,10
	7	753	13	34,00	34,10
	¾8	755	12,7	34,00	34,10
12. „	10	758	13	34,10	34,20
	—	(758)	13	33,90	34,10
	A. 8	762	11,6	34,00	34,10
13. „	11	763	10,5	34,00	34,10
	5	—	10,5	34,00	34,10
	8	—	10,5	34,00	34,10
			nicht beobachtet		
14. „	—	761	12	34,00	34,42
15. „	8	759	12	34,00	34,10
16. „	7	757	12	34,00	34,10
17. „	—	759	12	34,00	34,10

Regulator Nr. 2.

Am 30. April, 11 Uhr vormittags, war der Barometerstand 761. Der Regulator, auf 25 mm eingestellt, ergab:

Datum	Zeit	Barometerstand mm	Regulator mm	Temperatur der Luft Grad	Temperatur des Wassers Grad
30. April	11 v.	761	25	36,50	36,70
	12 v.	761	20	36,00	36,20
	2 n.	762	20	36,00	36,20
	2 n.	762	10	35,00	35,20
	4½ n.	762	25	36,60	36,80

1 mm entspricht also einer Temperatur von 0,1°.

Datum	Zeit	Barometerstand mm	Regulator mm	Temperatur der Luft Grad	Temperatur des Wassers Grad
1. Mai	8 v.	763	25	36,60	36,80
2. „	6 n.	765	25	36,60	36,80
3. „	8 v.	768	25	36,60	36,90
4. „	9 v.	769	24	36,60	36,80
5. „	8 v.	771	24	36,65	36,90
	8 n.	771	24	36,60	36,90
6. „	8 v.	767	24	36,60	36,80
	5 n.	766	24	36,50	36,75
7. „	8 v.	763	25	36,50	36,70
	9 n.	763	26	36,60	36,90
8. „	8 v.	761	26	36,60	36,80
9. „ } 10. „ }			nicht beobachtet		
11. „	8 v.	753	26	36,20	36,40
	10 v.	753	31	36,70	37,00
12. „	8 v.	754	31	36,75	37,00
13. „	8 v.	750	30	36,60	36,70

Regulator Nr. 3.

14. Mai	1 n.	743	35	38,20	38,40

um 1 Uhr wurde der Regulator 2 mm tiefer gestellt, um die Temperatur 38 zu erhalten, und ergab:

14. Mai	2 n.	743	33	38,00	38,20
15. „	8 v.	749	33	38,00	38,20
	5 n.	750	32	38,00	38,20
16. „			nicht beobachtet		
17. „	9 v.	758	32	38,30	38,50
			29	38,00	38,20
18. „	9 v.	761	29	38,00	38,20
19. „	3 n.	763	29	38,00	38,20
20. „	8 v.	763	29	38,00	38,20
21. „	8 v.	763	29	38,10	38,30
22. „	½8 n.	762,5	29	38,00	38,20

Die Barometerstände sind so angegeben, wie sie bei einer Zimmertemperatur von 15—17° C. beobachtet wurden. Da wir die Differenz der Barometerstände und nicht diese selbst in betracht zu ziehen haben, so ist es nur von untergeordneter Bedeutung, dieselben erst auf 0 zu reduzieren und daraus die Differenz zu ermitteln. Der Unterschied zwischen den angegebenen und den mittleren reduzierten Barometerständen war z. B. vom 9. bis 18. März folgender:

Datum	9.–10.	10.–11.	11.–12.	12.–13.	13.–14.	14.–15.	15.–16.	16.–17.	17.–18. März
Differenz der beobachteten Barometerstände .	+1	—3	—3	+2	—2,0	—10	+2	+5	+8 mm
Differenz d. mittl. reduzier. Barometerstände . .	+1	—2,7	—2	+1,2	—2,6	—10,2	+3,2	+4,8	+8,3 „
Differenz . . .	0	—0,3	—1	—0,8	+0,6	+ 0,2	+1,2	—0,2	+0,3 mm

Für die übrigen Barometerstände sind die Differenzen analog. Der gröfste erhaltene Unterschied bei sämtlichen Beobachtungen beträgt 1,5 mm; da nun 2,7 erst eine Differenz von 0,1° ausmachen, so wäre der Maximalfehler bei den berechneten Temperaturen 0,044°.

Aus dem Gesagten dürfte zur Genüge hervorgehen, daſs es keine Schwierigkeiten bietet, die Temperatur in der beschriebenen Weise bis auf Bruchteile von halben Graden konstant zu halten, und daſs, da selbst ein zweitägiges Nichtbedienen des Apparates bei einer Barometerschwankung von 12 mm keine gröſseren Differenzen als 0,4° verursachte, jedem Laboratoriumsdiener die Aufsicht überlassen werden kann.

Durch Abändern des Querschnittsverhältnisses der Regulatorschenkel gelang es mir nicht, bessere Resultate zu erzielen, auch nicht durch Anbringen des D'ARSONVAL'schen (SCHLÖSSING'schen) Gummimembranregulators, der sich bei der viereckigen Gestalt des Thermostaten nicht eignet, während ein solcher bei rund konstruierten Apparaten gute Dienste leistet.

Die vorbeschriebenen Apparate werden von der Firma J. F. LUHME & Co., Berlin N. W., angefertigt. (Separatabdruck, vom Vf. eingesandt.)

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

P. Sabatier, *Teilung einer Base zwischen zwei Säuren; alkalische Chromate.* Die Chromsäure verhält sich gegen alkalische Basen wie eine zweibasische Säure mit zwei ungleichen Funktionen. Die wahre Natur dieser Funktionen wird offenbar, wenn man nach den Angaben von BERTHELOT die Verbindungswärmen bestimmt, welche durch die Verbindung der Chromsäure successive mit 2 Äq. Kali entwickelt werden, und besonders, wenn man die thermischen Daten auf den festen Zustand der bei der Reaktion in Frage kommenden Körper bezieht. Man findet auf diese Weise, daſs bei Anwendung von Kali die erste Funktion der Chromsäure neben derjenigen, welche das Dichromat liefert, nur durch die erste Funktion der Schwefelsäure (welche Kaliumdisulfat giebt) überschritten wird. Sie kommt der der Salzsäure nahe und ist jedenfalls höher, als die der Kohlensäure, Essigsäure und selbst der Phosphorsäure. Auch unterliegt das Kaliumdichromat nur mit Schwefelsäure einer bemerkenswerten Zersetzung, was übrigens, wie von dem Vf. früher bemerkt wurde, keine bemerkenswerte Veränderung bedingt.

Das Kaliumdichromat, welches die zweite Funktion der Chromsäure ausübt und auf diese Weise neutrales Chromat bildet, stellt sich nach den thermischen, auf den festen Zustand bezogenen Resultaten unter die Chlorwasserstoffsäure, das Kaliumdisulfat, die Essigsäure und die erste Funktion der Phosphorsäure und Kohlensäure. Doch steht es als Säure über dem Kaliumdicarbonat und über der dritten Funktion der Phosphorsäure.

Durch die Einwirkung stärkerer Säuren auf neutrales Kaliumchromat wird Dichromat auf Kosten der neuen Säure gebildet. Wegen des dissociierenden Einflusses des Lösungsmittels tritt in der Flüssigkeit an Stelle einer vollständigen Reaktion in den meisten Fällen eine progressive Zersetzung ein. Diese giebt sich in der citronengelben Lösung durch allmähliches Auftreten der roten Farbe des Dichromats zu erkennen. Der Farbenton bildet daher einen Maſsstab für die Teilung des Kali zwischen dem Dichromat und der antagonistischen Säure.

Das Spektrophotometer bietet für die numerische Bestimmung dieses Vorgangs groſse praktische Schwierigkeiten dar; dagegen hat der Vf. recht gute Resultate durch eine direkte kolorimetrische Methode erhalten, indem er Gemenge von neutralem Chromat mit einer vorher mittels Kaliumchromat und Kaliumdichromat hergestellten Skala verglich. Die gefärbten Flüssigkeiten waren in gleichgroſsen Röhren enthalten, und ein einziger Blick genügt, um den lichten Farbenton zu erkennen, um das Resultat abzulesen. Die Skala bestand aus 60 Röhren, welche alle in gleichen Volumen der Flüssigkeit die gleiche Menge Dichromat, aber allmählich steigende Mengen Kali enthielten.

Die allgemeinen Resultate, welche sich aus dieser Untersuchung ergaben, sind:

1. Chlorwasserstoffsäure bewirkt nahezu eine totale Verdrängung; das Gleiche gilt für die beiden Funktionen der Schwefelsäure, für die erste Funktion der Phosphorsäure, selbst der Trichloressigsäure,

Bei Essigsäure ist die Wirkung etwas weniger stark; für gleiche Äquivalente Essigsäure und Kaliumdichromat (1 Äq. in 4 l) fand man, dafs sich nur 0,835 Äq. Kaliumacetat gebildet hatten; es bestehen also noch 0,165 neutrales Chromat in der Lösung. Neben Essigsäure stellen sich die drei gleichen Funktionen der Citronensäure. Die erste Funktion der Kohlensäure C_2O_4 giebt eine ziemlich weitgehende Teilung: für gleiche Äquivalente berechnen sich 0,615 Äq. Kaliumdicarbonat.

Die zweite Funktion der Phosphorsäure (d. h. die erste Funktion des sauren Kaliumphosphats) ist schwächer, als die erste, aber noch höher als die des Dichromats. Für gleiche Äquivalente bleiben 0,56 Äq. neutrales Chromat. Was die zweite Funktion der Kohlensäure, die Borsäure und die dritte Funktion der Phosphorsäure betrifft, so stellen sich diese unter das Kaliumdichromat. Durch Borsäure wird eine geringe Teilung bewirkt. Bei gleichen Äquivalenten Kali, Kaliumdichromat und Borsäure bleiben 0,925 Äq. neutrales Chromat unzersetzt.

Ein allgemeines und sehr wichtiges Resultat, welches sich aus den Versuchen ableitet, ist folgendes: Jedesmal, wenn die Funktion der antagonistischen Säure, nach thermischen Daten gemessen, stärker ist, als die des Dichromats, so giebt sich dieses Übergewicht durch die totale Wirkung zu erkennen, welche eine kleine Menge Säure auf das neutrale Chromat ausübt.

Die sekundären Wirkungen, welche an Stelle einer vollständigen Zersetzung in einer mehr oder weniger fortgeschrittenen Teilung bestehen, sind dann ohne beträchtlichen Einflufs. Dieser Umstand tritt besonders bei der graphischen Darstellung der Teilung sichtbar hervor, weil alle Kurven im Anfang Tangenten zu der Geraden sind, welche der totalen Wirkung entspricht.

Man erkennt daraus unmittelbar für jede Säure die Zahl der Funktionen, welche höher sind, als die Säurefunktion des Dichromats. So findet man für die Oxalsäure 2, für die Citronensäure 3, für die Phosphorsäure nur 2, für die Kohlensäure 1, für Borsäure gar keine. Der Begriff des Modul, welcher für die einzelnen Säuren charakteristisch und unabhängig von den kalorimetrischen Daten ist, und welcher nach Thomsen die Teilung einer Base innerhalb der Lösungen bewirkt, ist unverträglich mit den obigen Schlufsfolgerungen. Übrigens stimmen auch die von dem dänischen Forscher für die Moduln der verschiedenen Säuren angegebenen Werte nicht mit den Zahlenresultaten seiner Untersuchungen. (C. r. **103.** 138—41. [12.*] Juli.)

Paul Sabatier, *Thermische Beobachtungen über die Chromate. 1. Lösungswärme der Chromsäure.* Durch Auflösen von reiner Chromsäure in ihrem 40fachen Gewicht Wasser von 19° wurde für CrO_3 (=50,2 g): +0,95 Cal. gefunden. Graham giebt +1,1 Cal. an.

2. Neutralisationswärme der Chromsäure durch Kali. Durch direkte Bestimmung bei 17° wurde gefunden:

$2CrO_3$ (1 Äq. = 2 l) + KO (1 Äq. = 2 l) entwickelt . . . +13,5 Cal.
$2CrO_3$ (1 Äq. = 2 l) + 2KO (1 Äq. = 2 l) entwickelt . . . +25,4 Cal.

Thomsen fand 13,1, resp. 24,7. Hieraus berechnet man:

KCr_2O_7 (1 Äq. = 2 l) + KO (1 Äq. = 2 l) entwickelt . . . +11,9 Cal.

Eine direkte Messung ergab 11,5. Das Mittel ist +11,7 Cal.; Berthelot fand bei 22° +11,6 Cal.

3. Neutrales Ammoniumchromat. Lösungswärme dieses Salzes in 100 Teilen Wasser wird bei 18° gleich —2,9 Cal. gefunden.

Hieraus berechnet sich leicht die Bildungswärme des festen Salzes:

CrO_3 fest + NH_3 Gas + HO fest = NH_4CrO_4 fest, entwickelt +23,1 Cal.

und ebenso aus dem Dichromat:

$NH_4Cr_2O_7$ fest + NH_3 Gas + HO fest = $2(NH_4CrO_4)$ fest . +17,9 Cal.

4. Kaliumammoniumchromat. Das Kaliumdichromat kann man als eine Säure betrachten, welche mit Kali neutrales Chromat und mit Ammoniak das Doppelsalz Ammoniumkaliumchromat giebt. Der Vf. fand bei 23°:

KCr_2O_7 (1 Äq. = 4 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l) entwickelt . . . +10,6 Cal.

Durch Hinzufügung eines Überschusses von Ammoniak erhielt man noch +0,3 Cal. Die Flüssigkeit enthält das Salz $NH_4KCr_2O_8$, welches im trockenen Vakuum schöne gelbe Krystalle giebt. Für die Lösungswärme desselben wird bei 17° gefunden:

Für $NH_4KCr_2O_8$ = 173,4 g gelöst in 40 Tln. Wasser . . . . —5,3 Cal.

Hieraus berechnet sich die Bildungswärme, ausgehend von festem Kaliumdichromat:

KCr_2O_7 fest + NH_3 Gas + HO fest = fest, entwickelt . . +15,5 Cal.

Die Bildung des Doppelsalzes durch Verbindung der neutralen Chromate, $KCrO_4$ + NH_4CrO_4 giebt nur einen geringen thermischen Effekt. (C. r. **103**. 267—69. [26.*] Juli.)

Ch. Fabre, *Über die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure.* Die letztere wird durch verschiedene Körper glatt zersetzt. Der Vf. hat besonders diejenigen Zersetzungen studiert, welche als Produkt das Selen in der glasigen Modifikation geben.

Eisenchlorid giebt mit Selenwasserstoff sofort einen Niederschlag von Selen, und die Flüssigkeit enthält eine äquivalente Menge von Eisenchlorür. Die Reaktion tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar ebensowohl mit der gelösten, als mit der gasförmigen Säure.

Sie eignet sich deshalb gut zu kalorimetrischen Messungen. Es wurden drei Versuche mit 1,153—3,275 g Selenwasserstoff und einer Eisenlösung, welche 1 Äq. in 4 l enthielt, ausgeführt. Bei 15° ergab sich im Mittel: +21,05 Cal. Bei einer anderen Versuchsreihe wendete der Vf. 0,410—0,511 g gelöste Selenwasserstoffsäure an und erhielt bei 14° im Mittel +16,27 Cal. Hierzu mufs man die Lösungswärme der Selenwasserstoffsäure +4,63 Cal. addieren und erhält 20,90 Cal. Das Mittel der beiden Bestimmungen ist 20,97 Cal. Hieraus läfst sich die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure aus den Elementen berechnen:

Erster Cyklus.

H Gas + Se glasig = HSe Gas, entwickelt	x
2Fe fest + Cl_3 Gas + Wasser = Fe_2Cl_3 gelöst	+127,70 Cal.
HSe Gas + Fe_2Cl_3 gelöst = Se glasig + Fe_2Cl_2 gelöst + HCl .	+ 20,97 Cal.
Summa:	x +148,67 Cal.

Zweiter Cyklus.

Fe_2 fest + Cl_2 Gas + Wasser + Fe_2Cl_2 gelöst	+100,00 Cal.
H Gas + Cl Gas + Wasser = HCl gelöst	+ 39,30 Cal.
Summa:	+139,30 Cal.

woraus folgt:

$$x = 139{,}30 \text{ Cal.} - 148{,}67 \text{ Cal.} = -9{,}37 \text{ Cal.}$$

Wasserstoffsuperoxyd zersetzt die selenige Säure augenblicklich; es bildet sich Wasser und Selen. Letzteres befindet sich in amorphem Zustand und geht gegen 100° in metallisches Selen über, wie gezeigt wurde. Andererseits ist bekannt, dafs durch feuchten Sauerstoff aus der Selenwasserstoffsäure metallisches Selen abgeschieden wird.

Drei Versuche mit gasförmiger Selenwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd (etwa $^1/_{15}$ Äq. im Liter) geben bei 15° im Mittel +61,29 Cal. Die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure aus den Elementen berechnet sich:

Erster Cyklus.

H Gas + Se glasig = HSe Gas, entwickelt	x
H Gas + O_2 Gas = HO_2 gelöst	+17,00 Cal.
HO_2 gelöst + HSe Gas = H_2O_2 flüssig + Se glasig . . .	+61,29 Cal.
Summa:	x +78,29 Cal.

Zweiter Cyklus.

H_2 Gas + O_2 Gas = H_2O_2 flüssig	+69,00 Cal.

woraus folgt:

$$x + 69{,}00 - 78{,}29 \text{ Cal.} = -9{,}29 \text{ Cal.}$$

Ein drittes Mittel, um die Bildungswärme zu messen, ist durch die Einwirkung von Selenwasserstoff auf eine Lösung von seleniger Säure gegeben. Die Reaktion läfst sich durch die Gleichung:

$$2HSe + SeO_2 = H_2O_2 + 3Se$$

ausdrücken. Man erhält sowohl mit gasförmigem, als auch mit gelöstem Selenwasserstoff rote Flocken von amorphem Selen, welche sich bei 100° in metallisches Selen verwandeln. Drei Bestimmungen wurden mit gasförmigem Selenwasserstoff und einer Lösung von seleniger Säure (1 Äq. = 10 l) ausgeführt und ergaben im Mittel für das Äquivalent des

Selenwasserstoffs +30,09 Cal. Die beiden folgenden Cyklen geben die Bildungswärme des Selenwasserstoffs aus den Elementen:

Erster Cyklus.

H_2 Gas + Se_2 glasig = H_2Se_2 Gas, entwickelt	x
Se glasig + O_2 Gas + HO flüssig = SeO_2 gelöst	+28,16 Cal.
2HSe Gas + SeO_2 gelöst = H_2O_2 flüssig + 3Se glasig . .	+60,18 Cal.
Summa:	x +88,34 Cal.

Zweiter Cyklus.

H_2 Gas + O_2 Gas = H_2O_2 flüssig . . . . +69,00 Cal.

woraus folgt:

x = 69 Cal. —88,34 Cal. = —19,34 Cal.

und

—9,67 Cal. für HSe = 40,4 g.

Die drei beschriebenen Methoden geben die drei Zahlen —9,37 Cal., —9,29 Cal., —9,67 Cal. Der Vf. nimmt das Mittel —9,44 Cal. als die Bildungswärme des gasförmigen Selenwasserstoffs aus Wasserstoffgas und amorphem (glasigem) Selen.

H Gas + Se amorph (glasig) + HSe Gas . . . . —9,44 Cal.,

für das metallische Selen berechnet sich mit Hilfe der Umwandlungswärme der zwei Varietäten:

H Gas + Se metallisch = HSe Gas . . . . —6,61 Cal.

(C. r. **103**. 131—34. [12.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

E. Mulder, *Über eine neue Methode, die Cyanbromide zu polymerisieren und über die Struktur einiger Cyanverbindungen.* Durch Erhitzen mit absolutem Äther läfst sich das Cyanbromid nicht polymerisieren. Erhitzt man es für sich in einer geschlossenen Röhre zuerst auf 130° und dann auf 135°, so läfst sich nachher die Röhre wegen mangelndem Druck vor der Lampe nicht öffnen. Das Produkt bildet eine amorphe, stark gefärbte Masse, deren Zusammensetzung der Formel xNCBr entspricht. Sie enthält kein freies Brom. Erhitzt man sehr lange Zeit auf 135°, so beobachtet man mitunter die Bildung eines farblosen krystallisierten Körpers, welcher bei 200° noch nicht schmilzt und bei hoher Temperatur sublimiert werden kann.

Bewahrt man das durch Sublimation bereitete Cyanbromid in geschlossenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur, ohne gewisse Vorsichtsmafsregeln zu nehmen, so geht der Inhalt nach mehreren Monaten in eine leicht gelblich gefärbte amorphe Masse über von der Zusammensetzung xNCBr. Chemisch reines Cyanbromid erleidet diese Veränderung nicht. Eine kleine Menge freies Brom bewirkt dagegen die Polymerisation.

Das Brom scheint die Tendenz zu haben, mit dem Cyanbromid ein Additionsprodukt zu bilden und dadurch eine Polymerisation zu bewirken, denn bei einem Versuche mit reinem Cyanbromid und ein wenig Brom konnte man nach einigen Monaten hier und da Tröpfchen von sehr dunkler Färbung beobachten, worauf bald die Polymerisation begann. Das Produkt kennzeichnet sich besonders durch die Reaktion mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, mit welchem es unter anderen freies Brom, Cyanursäure und Kohlensäure giebt. Bei etwas höherer Temperatur wird ebenfalls Brom frei. Man kann diese Reaktion als ein Beispiel einer Dissociation infolge von Addition betrachten.

Das polymerisierte Produkt scheint zum gröfsten Teil ein sekundäres Additionsprodukt von der Fomel N_3C_3 + 3Br, NCBr zu sein. Mit der Zeit ändert es sich, indem es dann der Zersetzung durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur besser widersteht.

Es scheinen mehrere Paracyane zu existieren. Das gewöhnliche Paracyan hat wahrscheinlich die Formel N_3C_3.3NC (vielleicht auch N_3C_3.3NC.xNC) und gehört derselben Kategorie von Verbindungen an, wie z. B. das polymere Cyanchlorid N_3C_3.3Cl etc., von der allgemeinen Formel N_3C_3.3R, wo R ein Element, ein Alkyl oder ein Alkoxyl etc. sein kann. Die Cyanalkine, (z. B. $N_3C_3.3CH_3$) haben eine analoge Struktur und ebenso wahrscheinlich die Paracyanameisensäure N_3C_3.3(COOH) und der polymere Cyanwasserstoff,

dem man die Formel $N_3C_3.3H$ geben kann (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5**. 84—98. Utrecht).

A. Müller, *Über die pyrogene Zersetzung der Amine der Fettreihe.* Bei der Ausführung der folgenden Versuche leitete man einen regelmäfsigen Strom des gasförmigen Amins durch eine Porzellanröhre von 0,9 cm Durchmesser, welche von einer eisernen Röhre umgeben und auf eine Länge von 32 cm erhitzt wurde. Die durch die Zersetzung gebildeten Gase passierten zuerst eine Kugelröhre mit Schwefelsäure von 20° B. und dann eine zweite Kugelröhre und einen Kolben mit Kalilauge von 40° B. Die Kohlenwasserstoffe wurden in zwei Glocken über Wasser aufgefangen. Nachdem der Ofen genügend stark erhitzt war, leitete man durch den Apparat einen Strom Leuchtgas und begann dann den Versuch, indem man in der zweiten Glocke nur die letzten Portionen des Gases auffing, welche für die Analyse aufbewahrt wurden; zuletzt wurde abermals ein Strom Leuchtgas hindurchgeleitet, die Porzellanröhre entfernt und die Temperatur in der eisernen Röhre mittels eines Pyrometers bestimmt.

Die erste Kugelröhre enthielt das Ammoniak und eine sehr geringe Menge Amine, deren Natur nicht bestimmt wurde; dieses Ammoniak wurde bestimmt, nachdem man die Flüssigkeit zum Verjagen der gelösten Cyanwasserstoffsäure erhitzt hatte; letztere wurde von der Kalilauge des zweiten Kugelapparates aufgefangen. Das hierbei entstandene Cyankalium wurde nach Liebig's Verfahren bestimmt.

Ein Orsat'scher Apparat, dessen Absorptionsrohr ungefähr 2 l rauchende Schwefelsäure enthielt, und dessen mit dem unteren Ende der Mefsröhre verbundene Flasche mit schwacher Kalilauge zur Absorption von SO_2 und $SO_3 + nAq$ gefüllt war, diente zur Bestimmung aller durch SO_3 absorbierbaren Gase. Nach der Absorption wurde das zurückbleibende Gas, welches noch $H + CH_4 + N$ enthielt, in einem Bunsen'schen Eudiometer analysiert. In zwei Proben des ursprünglichen Gases bestimmte man: 1. C_2H_2 mit ammoniakalischem Kupferoxydul, 2. C_6H_6 mit HNO_3. Durch Abziehen der Volume dieser beiden Gase, von dem durch SO_3 absorbierten Gasvolum erhielt man eine im allgemeinen unbedeutende Differenz, welche man als Äthylen in Rechnung brachte. Der in der folgenden Tabelle verzeichnete freie Kohlenstoff repräsentiert die Differenz zwischen dem Kohlenstoff des Amins und dem in den Zersetzungsprodukten wiedergefundenen; dieser durch den Gasstrom entführte Kohlenstoff enthielt noch etwas Wasserstoff, selbst nachdem er einige Zeit lang im geschlossenen Tiegel auf Dunkelrotglut erhitzt war; bei einigen Versuchen [mit $N(CH_3)_3$, $NH(C_2H_5)_2$] war er auch mit teerigen Produkten gemengt.

In der folgenden Tabelle beziehen sich die Zahlen der Zersetzungsprodukte auf 1 Mol. Amin und die Dauer der Zersetzung ist in der letzten Rubrik verzeichnet.

Amine	CNH	NH_3	N_2	C_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_6H_6	Temperat.	Dauer
										°	Min.
NH_2CH_3	23,8	1,8	0,2	0,4	2,9	1,3	0	0	0	1240	24
	23,8	1,5	0,1	0,4	3,0	1,2	0	0	0	1300	76
$NH(CH_3)_2$	24,8	0,5	0,2	0,9	2,5	11,8	0,6	1,4	1,6	1320	34
	24,3	0,8	0	3,3	2,5	10,8	0,2	1,1	0,6	gegen 1200	49
$N(CH_3)_3$	24,8	0,3	0	3,9	2,6	17,0	1,9	2,7	4,4	1310	26
	24,7	0,2	0	6,6	2,9	16,4	1,3	1,7	3,8	1230	61
$NH_2C_2H_5$	19,8	3,9	0	1,1	2,5	10,5	0,6	2,3	3,9	1240	54
$NH(C_2H_5)_2$	23,9	0,9	0,3	19,3	5,0	14,5	0	1,7	6,6	1170	150
$N(C_2H_5)_3$	24,3	0,3	0,2	45,8	7,9	16,5	0,7	2,4	„	1270	179
$NH_2C_5H_{11}$	21,4	2,5	0,3	43,7	9,1	7,4	0,6	1,3	„	1330	178
	19,0	3,7	0,5	33,3	6,0	19,9	1,2	2,3	„	1200	179
$NH_3+2,65\,C_2H_4$	1,4	12,8	2,1	48,4	7,6	9,8	0	2,2	5,9	1230	115

Berechnet nach der Natur und Menge der Reaktionsprodukte sind alle diese Zersetzungen endothermisch; die absorbierte Wärme würde kleiner sein, wenn der zu CNH verbundene Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff frei wären; endlich würde diese absorbierte Wärmemenge noch geringer sein, wenn an Stelle von 2CNH, z. B. $N_2 + 2CH_4$ entstanden wäre. Bei diesen Reaktionen spricht sich also die Tendenz zur Konservierung des ursprünglichen Molekulartypus aus, welche das Prinzip der gröfsten Arbeit beherrscht.

Wird ein Molekül rasch in Bedingungen versetzt, unter denen es nicht mehr existieren kann, so unterliegt es einer Reihe von Transformationen, in denen die Verbindungen der Atome mehr oder weniger verschieden von denjenigen sind, welche in dem

ursprünglichen Molekül bestanden. Diese Transformationen setzen sich fort bis zur Bildung von Molekülen, die unter den neuen Bedingungen beständig sind; die hierzu nötige Zeit mufs so kurz als möglich sein, weil zwischen dem ursprünglichen Molekül und den aus der Zersetzung kein stabiles Gleichgewicht für die konstituierenden Atome besteht.

Unter bestimmten Bedingungen von Temperatur, Druck etc. ist diese Zeit eine Funktion von Variabeln: 1. von der bei der Umwandlung entwickelten Wärme (sie ist im allgemeinen kleiner, wenn die entwickelte Wärme zunimmt); 2. von der Differenz zwischen der Konstitution des Anfangsmoleküls und der Endmoleküle.

Demnach zersetzt sich durch plötzliche Erhitzung ein Körper nach dem Prinzip der gröfsten Arbeit oder nach dem, welches man das Prinzip der geringsten Umbildung (la moindre déformation) nennen könnte, je nachdem die eine oder die andere Art der Zersetzung in der kürzesten Zeit vollendet ist.

Bei der Zersetzung der Amine besitzen die zu CNH verbundenen Elemente teilweise noch die ursprünglichen Verbindungen des Amins; wenn diese Atome sich in freiem Zustand, d. h. mit sich selbst verbunden, entwickeln, so würden diese ursprünglichen Verbindungen nicht mehr vorhanden sein, und da überdies in dem letzteren Falle die bei der Zersetzung absorbierte Wärme nicht viel geringer wäre, so würde die Differenz der Geschwindigkeit, welche von der thermischen Variation der beiden Zersetzungsarten abhängt, nicht sehr grofs sein; demnach mufs sich 2CNH und nicht $N_2 + C_2 + H_2$ bilden. Das ist in der That durch die obigen Versuche bewiesen worden.

Bei dem letzten Versuche ist dies nicht der Fall. Hier finden sich C und N in zwei verschiedenen Molekülen; es ist also nur der Konflikt zwischen den durch Dissociation aus NH_3 und C_2H_4 entstehenden CN und naszierenden H, wodurch 2CNH und $N_2 + C_2 + H_2$ entstehen, und da die Bildung des zweiten Systems mehr Wärme entwickelt, als die des ersten, so mufs sich vorwiegend dieses bilden, was auch durch den Versuch bestätigt ist. (Bull. Paris **45**. 438—440. 20. April.)

A. Piutti, *Über eine neue Varietät des Asparagins.* Das gewöhnliche Asparagin in wässeriger Lösung ist linksdrehend. Die Krystalle sind linkshemiëdrisch. Im Jahre 1830 bestimmte Miller die Brechungskoeffizienten und die krystallographischen Konstanten des Asparagins. Er beschäftigte sich hauptsächlich mit der Formel $b^{\frac{1}{2}}$, welche nach dem Text der Abhandlung und der beigegebenen Figur eine holoedrische Figur ist. Im Jahre 1851 bemerkte Pasteur, dafs die oktaedrische Form nur wie eine linkshemiëdrische erschien. Er schlofs aus diesem Faktum, dafs ein rechtsdrehendes Asparagin existieren müsse, dessen Form mit der des gewöhnlichen Asparagins symmetrisch sein müsse. Rammelsberg bestätigt, dafs das Oktaeder des Asparagins sich als Rechts- oder Linkstetraeder darstelle. Dies ist die einzige Angabe über die Existenz eines Rechtstetraeders, welche dem Vf. bekannt geworden ist. Wie dem auch sei, so ist es ihm bis jetzt nicht gelungen, ein Asparagin zu isolieren, welches eine linkshemiëdrische Gestalt besitzt und demnach als eine besondere Spezies anzusprechen wäre.

Der Vf. hat zufällig bei der Darstellung des Asparagins im Grofsen in der Fabrik von G. Parenti in Siena Gelegenheit gehabt, die Mutterlaugen zu untersuchen, welche von der Krystallisation des rohen Asparagins zurückgeblieben waren. Dieselben schieden nach der Konzentration und nach längerer Ruhe zuckersüfs schmeckende Krystalle ab, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Man erhielt ein Gemenge des gewöhnlichen Asparagin und des neuen Körpers, den man mechanisch trennte. 6500 kg gekeimter Wicken lieferten 20 kg rohes Asparagin, und aus den Mutterlaugen konnten 100 g des neuen Isomeren in reinem Zustande dargestellt werden. Die Krystallform des neuen Asparagins wurde von Grattarola bestimmt, welcher sich darüber folgendermafsen äufsert, dafs die Krystallform des süfsen Asparagins identisch mit derjenigen des gewöhnlichen Asparagins ist, nur mit dem Unterschiede, dafs die hemiëdrischen Flächen verschiedene Lage haben. Das Krystallsystem und der Parameter der beiden Asparagine entsprechen sich vollständig.

Das Rotationsvermögen des neuen Asparagins ist gleich, aber von entgegengesetztem Zeichen, wie das des gewöhnlichen Asparagins. Man könnte annehmen, dafs diese beiden Asparagine wahre Isomere sind von den Formeln:

$$NH_2, CO, CH_2, CH(NH_2), CO_2H$$

und

$$NH_2, CO, CH(NH_2), CH_2, CO_2H.$$

Der Vf. hat von jeder der beiden Varietäten eine Reihe Derivate dargestellt. Diese besitzen zwar dieselben chemischen Eigenschaften, zeigen aber, wenn sie auf das polarisierte Licht einwirken, Rotationen von entgegengesetztem Zeichen. In der Originalabhandlung finden sich genauere Angaben, worauf hierdurch verwiesen sei.

Beim Erhitzen mit Salzsäure (spez. Gew. 1,107) auf 170—180° geben die beiden Asparagine inaktive Asparaginsäure. Erhitzt man stärker oder läfst die Säure länger einwirken, so erhält man Fumarsäure. Die so dargestellte Asparaginsäure ist in jeder Beziehung mit der von Dessaignes identisch, welche aus amorphem Malat gewonnen wurde. Über 200° geben beide Asparagine denselben Körper, wahrscheinlich ein Polyfumarimid.

Obgleich hiernach die Derivate der beiden Asparagine dieselben chemischen Eigenschaften besitzen, so scheint diese Thatsache doch noch nicht genügend, um die Annahme einer chemischen Isomerie völlig zurückzuweisen. In der That besitzen die bis jetzt bekannten physikalisch-isomeren Körper immer den gleichen Geschmack. Nun aber ist der Geschmack des gewöhnlichen Asparagins unbestimmt, während das Rechtsasparagin einen deutlich süfsen Geschmack besitzt, ähnlich dem verschiedener Amidosäuren. Überdies erhält man, wenn man gleiche Moleküle beider Asparagine in Wasser löst, eine optisch inaktive Flüssigkeit, aus der sich durch freiwillige Verdunstung die beiden Asparagine getrennt abscheiden. Ähnliches wurde bis jetzt für die beiden Weinsäuren, welche sich bekanntlich zu Traubensäure verbinden, nicht beobachtet. Dagegen müssen die Asparaginsäuren, welche von den beiden Asparaginen derivieren, als wirklich physikalisch-isomer angesehen werden, denn sie vereinigen sich in äquivalenten Mengen zu einer inaktiven Säure, welche der Vf. *Asparagensäure* (acide asparagénique) nennt, zum Unterschiede von der inaktiven Asparaginsäure (ac. aspartique), welche sowohl aus Monoammoniummalat, als auch durch Erhitzung jedes der beiden Asparagine mit Salzsäure auf 180° entsteht. Auch läfst die Strukturformel:

$$CO_2H—CO_2—CH(NH_2)—CO_2H$$

keine rein chemische Isomerie zu.

Die Asparaginsäure bildet monokline Krystalle, welche mit den Formen identisch sind, welche Pasteur für die Säure von Dessaignes beschrieben hat. Der Vf. will versuchen, diese Säure, sowie auch die beiden inaktiven Asparaginsäuren in zwei aktive Säuren zu spalten. (C. r. **103**. 134—37. [12.*] Juli.)

Wilhelm Roser, *Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren.* (Lieb. Ann. **234**. 116—123.)

W. Markownikoff, *Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls.* Aus den Untersuchungen folgt, dafs in den zwischen 85 und 250° siedenden Teilen des Erdöls folgende aromatische Kohlenwasserstoffe vorhanden sind: Benzol, Toluol, Isoxylol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurol und andere Isomere von $C_{10}H_{14}$, Diäthyltoluol und dessen Isomere, endlich folgende Kohlenwasserstoffe von unbekannter Struktur: $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{13}H_{14}$ (Propyl oder Pseudopropylnaphtalin?). Der bis 210° siedende Teil enthält nur Homologe der Benzolreihe, C_nH_{2n-6}; von dieser Temperatur an trifft man Verbindungen der Reihe C_nH_{2n-8}, an und aus den höher siedenden Destillaten können Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, die noch wasserstoffärmer sind. Die chemische Natur dieser letzteren ist noch nicht näher bestimmt worden, doch können diejenigen Verbindungen der Reihen C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10}, C_nH_{2n-12}, mit denen der Vf. es zu thun hat, auf keinen Fall zu den sogenannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen gerechnet werden, deren Repräsentanten unter den aromatischen Verbindungen im Styrol, Phenylacetylen u. a. zu erblicken sind. Die Unfähigkeit der erhaltenen Kohlenwasserstoffe, sich mit Halogenen direkt zu verbinden, läfst vermuten, dafs man in denselben Repräsentanten ganz neuer Reihen hat, deren Glieder, gleich dem Naphtalin und dem Diphenyl, mit den Halogenen vorzugsweise Substitutionsprodukte bilden.

Wie die Naphtene C_nH_{2n} selbst, so sind auch diese Kohlenwasserstoffe, die der Vf. nur vorläufig zu den aromatischen rechnet, für den Chemiker von hohem Interesse, da er mit ihnen ein ganz neues Gebiet der organischen Chemie betritt.

Was die Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so schätzte sie der Vf. anfangs aus dem Verlust am Gewicht der verschiedenen Destillate bei ihrer Bearbeitung mit rauchender Schwefelsäure auf ca. 10 p. c.; doch mufs dieselbe niedriger angeschlagen werden, da die Säure aufser den aromatischen Kohlenwasserstoffen auch noch die, wie es scheint, in geringen Mengen im Erdöl enthaltenen Homologen des Äthylens, Acetylens, vielleicht auch die Naphtylene C_nH_{2n-2}, endlich noch, meist unter völliger Zerstörung, einen grofsen Teil der Sauerstoffverbindungen aufnimmt. (Lieb. Ann. **234**. 89—115. Moskau.)

Alb. Colson, *Derivate des Hexamethylbenzols und Durols.* Indem der Vf. die neue Chlorierungsmethode von Colson und Gautier (**85**. 387. **86**. 20) auf Hexamethylbenzol anwendete, erhielt er mehrere Hexachloride $C_{12}H_{12}Cl_6$. Das eine derselben fand sich in der geschlossenen Röhre, wenn das bei der Reaktion entstandene Phosphorchlorür die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Es bildet flache Prismen, deren Winkel

denen des regulären Sechsecks gleich sind, ist farblos, durchsichtig, hart, schmilzt bei 269° unter beginnender Sublimation, ist fast unlöslich in Äther und Chloroform, selbst beim Sieden, spez. Gew. 1,609 bei 15°. An siedendes, schwach alkalisches Wasser giebt es nur sehr langsam Chlor ab und verwandelt sich schliefslich in eine chlorfreie, neutrale, geruchlose Verbindung, welche keine reduzierenden Eigenschaften zu besitzen scheint. Dieses neue Derivat, welches bei 180° schmilzt, besitzt also nur Alkoholeigenschaften: in der That ist es sehr löslich in Säuren und ätherifiziert sich mit denselben leicht. Es ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, noch weniger in Wasser; seine wässerige Lösung ist sehr bitter. Aus diesen Gründen betrachtet der Vf. die obige chlorierte Verbindung als einen sechsatomigen Äther, $C_6(CH_2Cl)_6$, und den bei 180° schmelzenden Körper als den davon derivierenden sechsatomigen Alkohol.

Ein anderes Hexachlorid kann aus dem in Phosphorchlorür löslichen Anteil extrahiert werden. Nach dem Abdampfen dieser Flüssigkeit und darauf folgende Behandlung mit Wasser erhält man durch Abpressen eine in Chloroform lösliche Masse, welche beim langsamen Verdampfen Krystalle liefert, die bei 147° schmelzen. Die Krystalle werden durch verdünnte Alkalilösung weit leichter angegriffen, als die vorigen. Durch Konzentrieren der Lösung und Ansäuern erhält man einen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen Lackmus rötet und sich in Alkalien löst; er ist wenig löslich in Wasser, dem er einen bitteren Geschmack erteilt. Nimmt man an, dafs die Säuregruppe, welche sich beim Verseifen bildet, von einem Kern, CCl_3, und nicht durch Veränderung einer Aldehydgruppe herrührt, so würde die Konstitution dieser Verbindung $C_6(CCl_3)(CH_2Cl)_3(CH_3)_2$ sein.

Durol. Der Angriff dieses Kohlenwasserstoffes durch Phosphorpentachlorid liefert eine krystallinische, in Phosphorchlorür lösliche Masse. Sie läfst sich durch Wasser von den Phosphorverbindungen abscheiden und giebt nach dem Waschen mit Petroleumäther Krystalle, welche bei 120—130° schmelzen. Eine gesättigte ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten bis zum halben Volum einen weifsen krystallinischen perlmutterglänzenden Körper vom Schmelzpunkt 144° ab; Dichte 1,479; Formel $C_{10}H_{10}Cl_4$.

Diese Verbindung wird schwer von siedendem Wasser aufgenommen und verwandelt sich in eine bittere, klebrige Flüssigkeit, welche wenig löslich in Wasser und Äther, aber leicht löslich in Säuren ist, mit denen sie sich beim Erwärmen ätherifiziert. Der Vf. wird diesen Alkohol noch genauer untersuchen. (Bull. Par. **45.** 197—99. 5. August.)

Edward H. Rennie, *Parabenzylphenol und ein neues Benzylphenol. Dinitroparabenzylphenol.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 406; C.-Bl. 1886. 392.)

J. V. Janovsky, *Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsprodukte des Azobenzols.* (Monh. **7.** 124—38.)

Camille Vincent, *Über die normalen Propylamine.* Das normale Monopropylamin wurde von Mendius durch Hydrogenieren des Propionitrils erhalten. Später stellte es Silva dar, indem er ein Gemenge von Propylcyanat und Propylcyanurat mit Kali behandelte. Hofmann endlich erhielt es durch Einwirkung von Kali auf ein Gemenge von Brom und Butyramid. Das Tripropylamin stellte Römer durch Spaltung des Tetrapropylammoniumjodids mittels Kalilauge dar.

Der Vf. hat drei Propylamine miteinander gemengt erhalten, indem er die allgemeine Methode von Hofmann für die Synthese der zusammengesetzten Ammoniake anwendete. Im Wasserbade wurde ein Gemenge von 1 Tl. Propyljodid und 1,5 Tln. mit Ammoniak gesättigter Alkohol im geschlossenen Gefäfse erhitzt. Das Reaktionsprodukt hinterliefs beim Abdampfen einen Rückstand, welcher mit Kalilauge destilliert wurde. Auf diese Weise erhielt man ein Gemenge der drei normalen Propylamine, welche man durch Fraktionieren trennte. Ferner hat der Vf. das Nitrosodipropylamin dargestellt und die Eigenschaften aller dieser Körper bestimmt. (C. r. **103.** 208—11. [19.*] Juli.)

Öchsner de Koninck, *Beiträge zur Geschichte der Alkaloïde.* Die Produkte, welche bei der Einwirkung von Kali auf die Verbindungen der Chinolinbasen mit Alkyljodiden entstehen, sind bekannt. Hoogewerff und Van Dorp haben gezeigt, dafs, wenn man Kali auf ein Gemenge der Jodäthylate des Chinolins und Chinaldins einwirken läfst, folgende Reaktion eintritt:

$$C_{10}H_9N, C_2H_5J + C_9H_7N, C_2H_5J = C_{23}H_{23}N_2J + 2H + HJ.$$

Bei der Einwirkung von Kali auf ein einziges Molekül Jodmethylat einer Chinolinbase bildet sich ebenfalls ein krystallisierter Farbstoff (a. a. O.).

Derselben Behandlung wurden einige Jodammoniumbasen des Pyridins unterworfen.

Jodmethylat des Pyridins, $C_5H_5N.CH_3J$. Dieser gut krystallisierte Körper wurde durch Erwärmen mit absolutem Alkohol in geringem Überschusse gelöst und die noch

warme Lösung mit Kalilauge versetzt. Sie färbt sich schön rot, allmählich dunkler werdend; durch überschüssiges Alkali geht die Farbe in braunrot und dann in schmutzigrot über. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Am anderen Tage hatte sich eine harzige, braune Masse abgeschieden, aufserdem noch Jodmethylatkrystalle. Die alkoholische Lösung des Harzes ist dunkelrot, ihre Hauptreaktionen sind folgende.

Salzsäure färbt lebhaft rot, Essigsäure orangerot, Ammoniak rubinrot und im Überschusse schmutzigrot; überschüssiges, schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser orangerot. Die Farben ändern sich, je nachdem die ursprüngliche alkoholische Lösung mehr oder weniger verdünnt war. Ist sie sehr konzentriert, so entsteht durch Zusatz von Salzsäure ein harziger, dunkelbrauner Niederschlag.

Jodäthylat des Pyridins, $C_5H_5N.C_2H_5J$. Unter den oben genannten Bedingungen entsteht eine Substanz, welche sich mit karminroter Farbe in Alkohol löst. Die Reaktionen sind im allgemeinen dieselben, wie oben angegeben.

Auch das Jodmethylat und Jodäthylat des α-Pikolins aus Steinkohlenteer führt gleichfalls zur Bildung von Farbstoffen.

Die alkoholischen Lösungen der Pyridinderivate zeigen selbst nach mehreren Stunden kleine Fluoreszenz. Sind sie sauer, so besitzen sie nur ein geringes Farbvermögen. (C. r. **102**. 1479—81.)

A. F. Holleman, *Über das feste Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol.* Dieses Produkt ist schon mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen und bald als Nitrocymol, bald als ein anderer Körper betrachtet worden. Indem der Vf. die Methode der Darstellung etwas modifizierte, gelang es ihm, die Ausbeute ein wenig zu erhöhen, so dafs er 12—15 p. c. von dem angewendeten Cymol erhielt. Eine Reihe von Elementaranalysen zeigte, dafs der Körper die Formel $C_9H_8NO_2$ hat. Er kann demnach eine Nitroverbindung sein, aber nicht ein Nitrocymol, weil er 1 Atom Kohlenstoff und bedeutend weniger Wasserstoff enthält, als der Formel des Cymols entspricht. Ob obige Formel dem Molekulargewicht entspricht, konnte nicht festgestellt werden, weil es nicht möglich war, die Dampfdichte zu bestimmen. Durch Schwefelsäure und durch Natronhydrat wird der Körper unter Bildung von p-Toluylsäure zersetzt. Dieses bereits von früheren Autoren beobachtete Faktum konnte der Vf. bestätigen. Bei Anwendung von Reduktionsmitteln (Zinkstaub und verdünnte Essigsäure) wurde als Hauptprodukt ein krystallinischer, farbloser, geruchloser Körper erhalten, welcher in flachen, bei 159° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute betrug nur etwa ein Drittel des Gewichts der nitrierten Verbindung. Als Nebenprodukte entstanden Ammoniak und ein flüssiger Körper von eigentümlichem, aromatischem Geruch, welcher unlöslich oder wenig löslich in Wasser ist.

Dieser neue Körper enthält keinen Stickstoff und hat die Formel C_9H_9O. Er läfst sich nicht unzersetzt sublimieren und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Er ist unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure, löst sich nicht in Petroleumäther, wenig in Alkohol und etwas leichter in Benzol.

Um sich eine Vorstellung zu bilden, in welcher Weise der Sauerstoff in diesem Körper gebunden ist, erhitzte der Vf. denselben mit Acetylchlorid und erhielt kleine glänzende, bei 164° schmelzende Krystalle eines Körpers von der Formel $C_{18}H_{16}O$; dieser ist also durch Elimination von Wasser aus dem vorhergehenden gebildet.

Erhitzt man den Körper, welcher durch Reduktion der Nitroverbindung entstanden war, mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Essigsäure zum Sieden, so erhält man einen gut krystallisierten, bei 197° schmelzenden Körper von der Formel $C_{18}H_{17}N$.

Endlich erhitzte der Vf. das Reduktionsprodukt mit Phosphorpentasulfid in einer geschlossenen Röhre auf 160—170° und erhielt neben Schwefelsäure einen schwefelhaltigen, krystallisierten Körper, welcher bei 171° schmolz und mit Isatin und Schwefelsäure eine grüne Färbung giebt.

Die Resultate der drei letzten Versuche erinnern lebhaft an das Verhalten der von Paal und Knorr untersuchten Diketone. Diese Körper geben mit wasserentziehenden Mitteln Derivate des Furfurans, mit Ammoniumacetat Derivate des Pyrrols und mit Phosphorpentasulfid Derivate des Thiophens. Wenn die Formel des Reduktionsproduktes $C_{18}H_{18}O_2$ ist, so könnte es ein derartiges Diketon sein; das Produkt $C_{18}H_{17}N$ scheint ein Derivat des Pyrrols zu sein, weil es beim Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure ein rotes Harz giebt, ähnlich den Derivaten des Pyrrols. Das letzte Produkt endlich kann ein Derivat des Thiophens sein, wie sich aus der Grünfärbung des Isatins mit Schwefelsäure ergiebt. (Recueil d. Trav. Chim. d. Pays Bas **5**. 184—86.)

J. F. Eijkman, *Über einige japanische Oleaceen.* Der Vf. hat die Glykoside aus Oleo fragrans und Forsythia suspensa dargestellt, analysiert und miteinander verglichen. Die Thatsache, dafs dasselbe Glykosid sich in mehreren Spezies aus der Familie der Olea-

...ITY
CALIFORNIA.

ceen findet, berechtigt zu der Annahme, dafs dieses Glykosid sehr verbreitet in der Familie der Oleaceen ist; vielleicht sind mehrere der bis jetzt bekannten Glykoside: Syringin, Fraxin, Olivil, etc. nichts anderes, als unreines Philyrin. Jedenfalls weisen die Beschreibungen dieser Glykoside auf eine intime Beziehung zwischen Philyrin und Coniferin hin.

Aufser diesen Glykosiden fand man als sehr verbreitete Prinzipien Mannit, Quercetin, ein Harz und eine eigentümliche, bittere, amorphe Substanz, welche sich in öligen Tröpfchen aus siedendem Wasser abscheidet. (Recueil des Travaux chim. des Pay-Bas **5**. 127 bis 139. Zaandam.)

Alfred Rees, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Helicins.* Als Ausgangsmaterial diente ein Helicin, welches nach der von Schiff (**70**. 477) angegebenen Methode dargestellt worden war. Bei den nachstehenden Untersuchungen wurde das Helicin in verdünnten wässerigen Lösungen mittels der von E. Fischer und V. Meyer für Aldehyde angegebenen Phenylhydrazinreaktion nachgewiesen. Mit letzterem, sowie mit Hydroxylamin vereinigt es sich zu wohlcharakterisierten Verbindungen, von denen folgende hergestellt wurden:

1. *Das Phenylhydrazinderivat des Helicins,* $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(CH{=}N_2HC_6H_5)^2$. Dasselbe entsteht durch Erwärmen wässeriger Lösungen äquivalenter Mengen von Helicin und reinem, salzsaurem Phenylhydrazin. Aus seinen wässerigen Lösungen scheidet sich die Verbindung als eine weifse, voluminöse, nicht krystallinische Masse ab und nimmt an der Luft rasch eine braune Färbung an, wobei eine nachweisbare Veränderung des Körpers nicht stattfindet.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 187°, sie ist in kaltem Wasser und in Benzol beinahe unlöslich; die Verbindung wird durch Emulsion in Traubenzucker und o-Oxybenzylidenphenylhydrazin, $C_6H_4(OH)^1(CHN_2H.C_6H_5)^2$, d. h. das Phenylhydrazinderivat des Salicylaldehyds, gespalten. Diese Spaltung beweist zugleich, dafs das Phenylhydrazin nur mit der Aldehydgruppe in dem aromatischen Reste des Helicins sich kondensiert, während der Zuckerrest völlig intakt bleibt. Wie weitere Versuche erwiesen, ist der Zuckerrest in den Glykosiden nicht mehr reaktionsfähig, denn Glykoside, welche im aromatischen Anteile an Stelle der Aldehydgruppe eine Alkoholgruppe enthalten, wie das Salicin und Coniferin, vereinigen sich nicht mit Phenylhydrazin in analoger Weise.

2. *Helicinaldoxim,* $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(CH{=}NOH)^2$, scheidet sich aus einer Lösung von Helicin (1 Mol.) und salzsaurem Hydroxylamin unter Alkalisierung mit Sodalösung aus, krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in feinen weifsen Nadeln und schmilzt bei 190°. Wässerige Lösungen des Helicinaldoxims drehen die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links und reduzieren Fehling'sche Lösung bei schwachem Erwärmen nicht. Bei der Spaltung der Verbindung mit Emulsin erhält man Traubenzucker und Salicinaldoxim, $C_6H_4(OH)^1(CHNOH)^2$ (Lach, Ber. Chem. Ges. **17**. 1783). Die Spaltung der beiden beschriebenen Helicinderivate kann auch durch Erwärmen mit Mineralsäuren ausgeführt werden, jedoch ist die mittels Emulsins vorzuziehen.

Andere Reaktionen auf Helicin sind: Eine wässerige Auflösung von Helicin wird durch eine mit überschüssiger schwefliger Säure entfärbte Rosanilinlösung in kurzer Zeit rotviolett gefärbt, während bei dem Salicin und Coniferin, welche im aromatischen Reste eine Alkoholgruppe enthalten, diese Reaktion nicht eintritt. Helicinlösung, mit p-Diazobenzolsulfosäure, Natronlauge und Natriumamalgam behandelt, wird rotviolett gefärbt.

Die nachstehenden Versuche bezwecken, aus dem Helicin durch Kondensation mit Acetaldehyd und Aceton verschiedene kohlenstoffreichere Glykoside darzustellen.

Den *Glyko-o-Cumaraldehyd,* $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(CH{=}CH{-}COOH)^2$, stellt man entweder aus Helicin, Acetaldehyd in alkalischer Lösung dar, welche man zuerst unter Abkühlung stehen läfst, dann erhitzt. Oder, und diese Methode giebt bessere Ausbeute, man läfst die Kondensation bei höherer Temperatur (50—60°) und bei Gegenwart von vielem Wasser erfolgen.

Die Verbindung krystallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei 199° und enthält 1 Mol. Krystallwasser. Wässerige Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links, reduzieren Fehling'sche Lösung erst nach längerem Erhitzen und geben mit der durch Schwefeldioxyd entfärbten Rosanilinlösung rotviolette Färbung. (Es ist übrigens fraglich, ob nicht das bei 100° entweichende Wasser Konstitutionswasser sei und demnach ein aldolartiger Körper vorliege; dagegen spricht jedoch die Thatsache, dafs der wasserfreie Körper beim Umkrystallisieren aus Wasser 1 Mol. aq wieder aufnahm). Das *Phenylhydrazinderivat des Glyko-o-Cumaraldehyds,* $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(CH{=}CH{-}CHN_2H.C_6H_5)^2$, ist eine weifse, voluminöse, sich an der Luft bräunende Masse vom Schmelzpunkte 130—132°. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. *Glyko-o-Cumaraldoxim,* $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(C_3H_3.NOH)^2$, entsteht aus dem Glyko-o-Cumaraldehyd und Hydroxylaminchlorid; es bildet lange weifse, seideglänzende Nadeln, enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 230°. Die Zerle-

gung des Glyko-o-Cumaraldehyds in Traubenzucker und *o-Cumaraldehyd* wird am besten durch Emulsin bewirkt, und zwar bei 30—40° C. (Schmelzpunkt des letzteren Aldehyds 133° C.)

Wird der Aldehyd durch Natriumamalgam reduziert, so erhält man den *Glyko-o-Cumaralkohol*, $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)(CH{=}CHCH_2OH) + H_2O$, Schmelzpunkt 115°. Der Alkohol wird, ähnlich wie das Salicin, von konzentrierter Schwefelsäure mit schön roter Farbe aufgelöst. Emulsin spaltet in Alkohol, in Traubenzucker und *o-Cumaralkohol*, welch letzterer als ein Öl gewonnen wird, welches in konzentrierter Schwefelsäure mit schön roter Farbe sich auflöst.

Versuche, den Glykocumaraldehyd durch Oxydation in die entsprechende Säure überzuführen, waren erfolglich.

Bei der Kondensation des Helicins mit Aceton, für welche ebenfalls zwei Methoden befolgt werden können, erhält man *Glyko-o-Cumarsäuremethylketon*, $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)(CH{=}CHCOCH_3)$, das in feinen Nadeln von schwach gelber Farbe krystallisiert, bei 192° schmilzt und 1 Mol. Krystallwasser besitzt. Die wässerige Lösung dreht optisch links, giebt die Rosanilinreaktion nicht und bildet erst auf Zusatz von Natriumacetat das Phenylhydrazinderivat. Das *Glyko-o-Cumarsäuremethylketoxim*, $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^1(C_2H_2.NOH-CH_3)^2$, bildet sich aus dem obigen Keton und salzsaurem Hydroxylamin; es krystallisiert in feinen weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt. Das obige Ketonglykosid, welches gegen verdünnte Mineralsäuren ziemlich beständig ist, wird durch Emulsin in wässeriger Lösung in Traubenzucker und *o-Cumarsäuremethylketon*, $C_6H_9(OH).(C_2H_2.CO.CH_3)$, gespalten; diese Verbindung schmilzt bei 139°.

Mit *Diglyko-o-Cumarketon*, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^2CH{=}CH\\ \\ C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)^2CH{=}CH\end{matrix}\right\rangle CO$, bezeichnet Vf. einen unlöslichen Körper, der bei der Kondensation von Helicin mit Aceton in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur entsteht. Er krystallisiert in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 257°, wird von konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe aufgelöst und enthält 4 Mol. Wasser. Dieser Körper wird am besten durch ein- bis zweitägige Digestion mit zweiprozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 100° gespalten, wobei Traubenzucker und *Di-o-Cumarketon*, $\begin{matrix}C_6H_4(OH)CH{=}CH\\C_6H_4(OH)CH{=}CH\end{matrix}{>}CO$, entsteht; letzteres stellt ein gelbbraunes Pulver dar, welches um 160° schmilzt.

Von den Ergebnissen vorliegender Untersuchung ist besonders die Bildung von o-Cumaraldehyd und o-Cumarsäuremethylketon von Interesse, da es dem Anscheine nach nicht gelingt, diese Verbindungen direkt durch Kondensation des entsprechenden Oxyaldehydes, des Salicylaldehydes mit Acetaldehyd und Aceton darzustellen, wie dies eine Reihe resultatlos verlaufener Versuche darthut. Ebenso wenig gelang es, den Methylsalicylaldehyd, sowie den Acetsalicylaldehyd mit Acetaldehyd oder Aceton zu kondensieren. (Inaug.-Dissert. 5. Aug. 1886. Berlin. I. chem. Lab. d. Univ.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

J. Stingl und **Th. Morawski**, *Zur Kenntnis der Sojabohne.* In der Sojabohne ist ein sehr wirksames diastatisches Ferment vorhanden, durch welches die Sojabohne in bezug auf verzuckernde Kraft jede bisher bekannte Rohfrucht übertrifft. Das diastatische Ferment der Sajobohne verwandelt, auch wenn die Sojabohne in kleinen Mengen angewendet wird, etwa zwei Drittel des umgewandelten Stärkemehles in Zucker und etwa ein Drittel in Dextrine. Es ist in dieser Beziehung dem diastatischen Fermente der Gerstenrohfrucht ähnlich und unterscheidet sich wie dieses von dem Enzym des Gerstenmalzes, welch letzteres umsomehr Dextrine und umsoweniger Zucker bildet, je kleiner die Menge des Malzes im Vergleiche zur Stärkemenge ist, auf welche dasselbe einwirken soll.

Die Sojabohnen enthalten nur sehr geringe Mengen von Dextrin; die für Dextrin gehaltenen Extraktivstoffe sind ein Gemenge verschiedener Zuckerarten, welche in der Menge von etwa 12 p. c. in der Sojabohne vorkommen und durch leichte Vergärbarkeit ausgezeichnet sind. Das Vorhandensein des kräftig wirkenden diastatischen Fermentes kann auch als Erklärungsgrund betrachtet werden für den geringen Gehalt der Sojabohne an Stärkemehl und für das Vorkommen des letzteren in so kleinen Körnern, daß die größten, wie Meissl und Becker angegeben, die Bruchstücke der Reisstärke an Größe nicht erreichen. (Monh. 7. 176—90.)

M. H. Leplay, *Über die Absorption der Rübenwurzeln während des Wachstums.* Die in dem Boden in Form von Dicarbonaten enthaltenen Basen Kali und Kalk werden während des Wachstums der Rüben von den Wurzeln absorbiert und finden sich in der Wurzel und in den Blättern in Verbindung mit organischen Säuren wieder; diese bilden sich durch Reduktion der an die Basen gebundenen Kohlensäure, genau in der Weise, wie Vf. es in den verschiedenen, der Akademie im Jahre 1882 unterbreiteten Schriften angegeben hat. (Journ. des Fabric. de Sucre 1886. No. 27; SCHEIBLER's N. Z. 29—31.)

L. Battut, *Über das Ammoniak in der Rübe.* Die Versuche führen zu den Schlüssen, 1. dafs in den Rüben ein Ammoniaksalz, das sofort durch Magnesia zersetzt wird, vorhanden ist, und 2. dafs zwei Arten von stickstoffhaltigen organischen Substanzen sich darin vorfinden, von welchen die eine, wahrscheinlich das Asparagin, durch Kalk rasch zersetzt wird, die andere durch dieses Alkali nur leicht angegriffen wird, namentlich durch Kalilauge, und wahrscheinlich Albumin und Legumin ist. Es dürfte möglich sein, auf diese Weise das Verhältnis der verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen in der Rübe untereinander zu bestimmen.

Die in der Rübe vorhandenen Mengen von Ammoniak sind nur sehr gering; das während der Reinigung der Rübensäfte sich bildende Ammoniak rührt fast ausschliefslich von der Zersetzung des Asparagins, des Betains (?) und der albuminösen Substanzen her.

H. Pellet, *Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von Battut.* (Journ. des Fabric. de Sucre 1886. No. 20; SCHEIBLER's N. Z. **17.** 7—11.)

H. Leplay, *Über die Absorption von Kalium und Calciumdicarbonat durch die Wurzeln der Zuckerrübe im ersten Jahre und deren Umwandlung in organische Säuren.* In mehreren Abhandlungen aus dem Jahre 1882 hat der Vf. entwickelt, dafs die Bildung der organischen Säuren, welche man in der Wurzel, im Stengel und in den Blättern der Zuckerrübe findet, und welche besonders aus Oxalsäure bestehen, durch Reduktion der Kohlensäure erfolgt, welche in Verbindung mit Kali und Kalk als Dicarbonate durch die Wurzeln dem Boden entzogen werden. Auf einen Einspruch von BERTHELOT und ANDRÉ hat er neue Versuche ausgeführt, welche diesen Satz bestätigen. (C. r. **102.** 1254—57. [31.*] Mai.)

A. Stutzer, *Über Thomasschlacken.* Der Verbrauch fein gemahlener Thomasschlacke für landwirtschaftliche Zwecke ist in aufserordentlicher Zunahme begriffen. Der Gehalt der Schlacke an Phosphorsäure pflegt von 14—20 p. c. zu schwanken, während die vom Hörder Eisenwerk nach dem neuen SCHEIBLER'schen Patent hergestellte Schlacke 23—30 p. c. Phosphorsäure enthält. Analysen dieser letzteren Schlacken sind bisher wenig bekannt; Vf. teilt deshalb die Zahlen einer in seinem Laboratorium von BECKERS ausgeführten Untersuchung mit: Phosphorsäure 29,85, Calciumoxyd 53,58, Eisenoxyd 6,68, Thonerde 1,32, Manganoxyd 1,53, Magnesia 1,23, Kieselsäure 4,55, Schwefelsäure 0,44 und Schwefel 0,64 p. c.

Rechnet man die Phosphorsäure auf vierbasisch phorsphorsauren Kalk um, so ergiebt sich, dafs vom Kalk 47,08 p. c. an Phosphorsäure gebunden sind, während der Rest des Kalkes (6,50 p. c.) gröfstenteils mit der Kieselsäure in Verbindung getreten sein dürfte.

In der zum Verkauf gebrachten Thomasschlacke wird von den Eisenhütten und Düngerfabriken ein gewisser Minimalgehalt an Phosphorsäure und ein bestimmter Feinheitsgrad garantiert. Letzteres ist aus dem Grunde nötig, weil die Schnelligkeit der Wirkung von der Feinkörnigkeit wesentlich abhängig ist. Leider stimmten die von verschiedenen Chemikern ausgeführten Feinheitsbestimmungen bisher sehr schlecht untereinander überein, weil die benutzten Siebe zu ungleichmäfsig gearbeitet waren, und dürfte es nicht unzweckmäfsig sein, dafs alle landwirtschaftlichen Chemiker und Düngerfabriken mit einem vollständig gleichartig beschaffenen Siebe arbeiten. Als wünschenswert wird allgemein die Forderung gestellt, dafs ein möglich grofser Teil des Schlackenmehles durch ein Sieb von $^1/_4$ mm Lochweite hindurchgesiebt werden kann.

Von den perforierten Messingblechen, welche der Vf. bisher untersuchte, hat ein Sieb vom Mechaniker APEL in Göttingen den Anforderungen in bezug auf sorgfältige Ausführung der Lochweite vollkommen entsprochen, es leidet jedoch dies Sieb in gleicher Weise wie alle ähnlichen $^1/_4$ mm-Siebe an dem grofsen Übelstande, dafs die Anzahl der Löcher pro Quadratzentimeter Siebfläche eine äufserst geringe ist, die wenigen Löcher sich leicht verstopfen, weil die Ränder der Öffnungen vollkommen glatt nicht hergestellt werden können, und nimmt infolge dessen das Absieben von 100 oder 200 g Schlackenmehl ganz aufserordentlich lange Zeit in Anspruch. Die Herstellung perforierter Siebe, welche diese Übelstände nicht zeigen, scheint sehr schwierig und kostspielig zu sein. Aufserordentlich schnell läfst sich das Absieben von Schlackenmehl bewirken durch Siebe von Messingdrahtgewebe, und glaubt Vf. die Anwendung derselben empfehlen zu dürfen,

so lange es nicht möglich ist, praktisch brauchbare, perforierte Siebe von genau $^1/_4$ mm Lochweite zu beziehen. Sehr zufrieden ist er mit dem von der Firma Carl Lerm & Gebr. Ludwig, Berlin NO., Elisabethstraſse 61 gelieferten Drahtgewebe, welches sehr gleichmäſsig gearbeitet ist und nach den von Reitmann ausgeführten Untersuchungen eine durchschnittliche Maschenweite von 0,52 mm hat, bei einer Diagonale der Öffnung von 0,356 mm. Thatsächlich ist also die beim Absieben erhaltene Korngröſse etwas gröber als $^1/_4$ mm. Eine merkliche Verschiebung der Drähte und Veränderung der Maschenweite hat Vf. nach längerem Gebrauch nicht beobachtet. Das Drahtgewebe ist so billig, daſs eine bisweilige Erneuerung desselben mit wesentlichen Kosten nicht verknüpft ist. Die rheinischen Düngerfabriken und Eisenhütten haben Siebe aus derselben Bezugsquelle erhalten, und stimmen die Ermittelungen des Feinheitsgehaltes der Schlacken bei gleichen Proben in den verschiedenen rheinischen Laboratorien jetzt gut überein. (Rep. anal. Chem. **6.** 426—27.)

Th. Schlösing, *Ammoniak im Boden. Antwort an Berthelot und André* (vergl. S. 500—502). Die Antwort bezieht sich hauptsächlich auf die Meinungsverschiedenheit über den Austausch des Ammoniaks zwischen Atmosphäre und Boden. (C. r. **102.** 1217—1222. [31.*] Mai.)

Berthelot und **André,** *Neue Beobachtungen über das Ammoniak im Boden.* Die Vff. erklären sich mit Schlösing darin einverstanden, daſs der Boden aus der Atmosphäre bald Ammoniak entnehmen, bald solches an dieselbe abtreten kann; auch stimmen sie ihm darin bei, daſs der Ammoniakgehalt eines Bodens, und folglich der Gesamtstickstoffgehalt desselben, sich während des Austrocknens ändern kann, und daſs man das Ammoniak nicht in einer Erde bestimmen darf, welche vorher getrocknet worden ist. Dagegen wenden sie sich in einer umfangreichen Auseinandersetzung gegen die Bestimmungsmethode selbst, worauf hiermit verwiesen ist. (C. r. **102.** 1286—90. [7.*] Juni.)

Th. Schlösing, *Über das Ammoniak im Boden. Antwort an Berthelot und André.* (C. r. **102.** 1357—61. [15.*] Juni.)

Strecker, *Erschöpfung und Bereicherung des Bodens an Stickstoff.* (Hannover'sche Land- und Forstwirtsch. Ztg. 1886. 385; Scheibler's N. Z. **16.** 295—99. Göttingen.)

H. Joulie, *Fixierung des Stickstoffs im kultivierten Boden* (vergl. Berthelot, **85.** 904; Wollny, **84.** 11). Vf. gelangt zu dem Schluſs, daſs die Stickstoffbindung durch den kultivierten Boden ein physiologischer Vorgang sei, einesteils bedingt durch die Mikroorganismen, andererseits durch die lebende Pflanze. Auf jeden Fall ist die Frage noch keinesfalls als gelöst zu betrachten, und die Anstellung weiterer Versuche aus diesem Grunde erforderlich. (Ann. Agron. **12.** 5—16; Forsch. a. d. Geb. d. Agrikult. Phys. **9.** 200—202.)

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs des spezifischen Gewichtes des Saatgutes auf das Produktionsvermögen der Kulturpflanzen.* Die Untersuchungen gipfeln in dem Schlusse, daſs das spezifische Gewicht der Reproduktionsorgane auf die Erträge der Kulturpflanzen keinen merklichen Einfluſs ausübt. (Forsch. a. d. Gebiete d. Agrikult.-Phys. **9.** 207—16. München.)

O. Warburg, *Über die Bedeutung der organischen Säuren für den Lebensprozeſs der Pflanzen (speziell der sogen. Fettpflanzen).* (Untersuch. a. d. botan. Inst. Tübingen. **2.** 53—150; Forsch. a. d. Geb. der Agrikult.-Phys. **9.** 221—24.)

M. Hayduck, *Welche Wirkung haben die Bakterien auf die Entwicklung und die Gärkraft der Hefe* (vergl. S. 287). Bei der Preſshefefabrikation sucht man die Entstehung der Spaltpilze hauptsächlich deshalb zu vermeiden, weil sie zum Teil mit in die Preſshefe gelangen und diese dadurch verderben. Die Wirkung der Spaltpilze führt man in diesem Falle darauf zurück, daſs dieselben durch ihre Gärung schädliche Stoffe ausscheiden, hauptsächlich Säuren, welche auf die Hefe als Gift wirken. Es ist bekannt, daſs die Stoffe, welche durch die Bakterien ausgeschieden werden — namentlich flüchtige Fettsäuren — in mehr oder weniger hohem Grade der Hefe nachteilig sind. Es ist aber zu berücksichtigen, daſs die die Säuren erzeugenden Organismen durch die von ihnen ausgeschiedenen Giftstoffe selber geschädigt werden, in vielen Fällen sogar stärker geschädigt werden, als die Hefe.

Über die Wirkung der Säuren, die hauptsächlich durch Nebengärungen in der Preſshefefabrikation entstehen, auf die Hefe liegen schon ausführliche Untersuchungen vor; leider ist dasselbe nicht der Fall, bezüglich der Einwirkung der Säuren auf die Bakterien selbst, welche die Säuren erzeugen.

Was die Wirkung der Säuren auf die Hefe betrifft, so müssen wir hier besonders zwei Säuren in betracht ziehen: Essig- und Milchsäure; das sind die häufigsten, die als

Nebenprodukte in den Maischen vorkommen. Von der Essigsäure ist es bekannt, daſs sie auf die Hefe schon in weit geringerer Menge giftig wirkt, als auf die Essigbakterien; denn in dem Essig ist eine weit gröſsere Essigsäuremenge enthalten, als in den Maischen, die Essigsäure enthalten, in denen die Entwicklung der Hefe dadurch bereits gehemmt wird. Nach den Versuchen von MAERCKER wird die Gärung der Hefe durch einen Gehalt von 1 p. c. Essigsäure und die Sprossung der Hefe bereits durch einen Gehalt von 0,6 p. c. Essigsäure unterdrückt.

Ganz anders verhält es sich mit der Milchsäuregärung, die wohl die am häufigsten in der Preſshefefabrikation vorkommende Nebengärung ist. Die Milchsäuregärung wirkt bei weitem nicht in dem Grade nachteilig, in geringer Menge fördert sie sogar die Gärung, wie die Entwicklung der Hefe. Nach den Versuchen des Vf.s wirkt bis zu 1 p. c. Milchsäure noch vorteilhaft auf die Alkoholbildung, und die Sprossung der Hefe wird durch 0,5 p. c. Milchsäure gefördert. Die Gärung wird erst durch verhältnismäſsig bedeutende Milchsäuremengen verzögert; nach des Vf.s Versuchen merklich erst durch 2,5 p. c. und die Sprossung durch 1,5 p. c. Dieses ist ein Milchsäuregehalt, der im sauren Hefegut schon sehr gut vorkommen kann, daſs also in dem stark gesäuerten Hefegut thatsächlich schon eine Verzögerung der Hefeentwicklung eintritt. Die obigen Zahlen stimmen mit den in MAERCKER's Handbuch angegebenen überein. Unterdrückt wird die Gärung und das Wachstum der Hefe erst durch viel gröſsere Mengen von Milchsäure, die gar nicht in betracht kommen, weil sie in der Praxis niemals erreicht werden.

Endlich ist noch eine andere Gärung zu nennen, die zwar seltener, aber desto gefürchteter ist, nämlich die Buttersäuregärung. Die Buttersäure wirkt auf die Hefe sehr viel schädlicher, als die beiden erstgenannten Säuren. Wie die Buttersäure auf das Buttersäureferment selbst wirkt, läſst sich mit Gewiſsheit noch nicht angeben; es ist aber wahrscheinlich, daſs das Buttersäureferment selbst auch in hohem Grade durch die Buttersäure geschädigt wird. Denn wir haben bei der Buttersäure immer die Erscheinung, daſs die Säurebildung viel geringer bleibt, als wenn wir reine Milchsäuregärung haben. Nach den Bekanntmachungen von MAERCKER wurde die Gärung schon durch äuſserst geringe Buttersäuremengen geschädigt, nämlich von 0,05 p. c. und vollständig unterdrückt durch 0,1 p. c. Buttersäure; die Sprossung wurde schon durch 0,01 p. c. verzögert und durch 0,05 p. c. vollständig unterdrückt. Hiernach könnte man allerdings annehmen, daſs die Buttersäure selbst als ein intensives Hefegift die Gärung unterdrücken kann. Vf. bemerkt, daſs in seinem Laboratorium vor einiger Zeit auf seine Veranlassung Versuche über denselben Gegenstand von MÜLLER, Beamten des Vereins bayerischer Spiritusfabrikanten in Regensburg, ausgeführt worden sind, der wesentlich andere Zahlen gefunden hat, wonach die Buttersäure erst in gröſserer Menge auf die Hefegärung und Entwicklung nachteilig wirkt. Er fand, daſs durch einen Gehalt von 0,5 p. c. Buttersäure die Gärung erst in sehr geringem Maſse geschädigt wird. Für die Hefeentwicklung fand er folgende Zahlen: ohne Zusatz von Buttersäure trat eine Vermehrung der Hefe von 1 : 7,4 Hefenzellen ein; bei einem Zusatz von 0,05 p. c. Buttersäure vermehrte sich die Hefe von 1 : 5 und bei einem Buttersäuregehalt von 0,01 p. c. wurde noch eine Vermehrung der Hefe von 1 : 3 beobachtet. Nach diesen Zahlen würde also die Buttersäure lange nicht in dem Maſse gärungshemmend wirken, wie die in der Preſshefefabrikation sehr häufig angewandte Schwefelsäure und namentlich die Salzsäure. Die Schwefelsäure schädigt nach Versuchen, die Vf. ausgeführt hat, die Gärung, wenn 0,2 p. c. in Lösung vorhanden sind; die Salzsäure sogar schon, wenn nur 0,1 p. c. vorhanden sind. — Er findet übrigens in den neuesten Auflagen von MAERCKER's Handbuch eine Versuchsreihe von JUSLIN, aus welcher ebenfalls hervorgeht, daſs unter Umständen die Buttersäure erst in gröſserer Menge schädlich wirkt. Aus dieser Versuchsreihe geht nämlich hervor, daſs durch einen Gehalt der Flüssigkeit von 0,05 p. c. Buttersäure die Gärung nicht vermindert, sondern sogar verstärkt worden ist, was mit den früheren Angaben desselben Lehrbuchs in Widerspruch steht.

Jedenfalls geht aus diesen differierenden Zahlen das eine deutlich hervor, daſs alle diese Resultate nur einen relativen Wert besitzen, daſs die schädliche Wirkung der Säuren auf die Hefe durch verschiedene Umstände beeinfluſst wird, vor allen Dingen wahrscheinlich durch die Qualität der Hefe selbst, ferner durch die Zusammensetzung der Maische, durch den Zuckergehalt, durch die Gröſse der Hefeaussaat, durch die Gärungstemperatur u. s. w. Also die Frage ist bisher keineswegs abgeschlossen, vielmehr müssen die Versuche nach diesen verschiedenen Richtungen wiederholt werden, weil die Differenzen in den Resultaten viel zu groſs sind, als daſs sie durch Versuchsfehler zu erklären wären.

Wenn nun aber auch die Gärung und noch mehr die Sprossung der Hefe durch die Ausscheidungen der Spaltpitze nachteilig beeinfluſst wird, so ist doch die schädliche

Wirkung der Spaltpilze durchaus nicht auf diese Ursache zurückzuführen. Abgesehen davon, dafs die Spaltpilze selbst durch die von ihnen ausgeschiedenen Säuren, wenigstens zum grofsen Teil, sehr stark geschädigt werden, tritt oft eine auffallende Minderproduktion von Hefe selbst dann ein, wenn der Säuregehalt durchaus kein abnorm hoher ist. Wenn man solche Maischen mit dem Mikroskop untersucht, findet man, dafs eine sehr bedeutende Entwicklung von Spaltpilzen stattgefunden hat. Die einzige Annahme in diesem Falle ist, dafs nicht die Ausscheidungsprodukte der Spaltpilze, sondern die Lebensthätigkeit der Spaltpilze selbst die Hefe in ihrer Entwicklung hindert.

Vf. hat im Laufe der Zeit eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die diesen Satz ziemlich zur Gewifsheit machen. Bei einer gröfseren Versuchsreihe über den Einflufs der Lüftung auf die Hefenbildung wurde allgemein gefunden, dafs in der gelüfteten Flüssigkeit erheblich gröfsere Hefemengen sich bilden, als in nicht gelüfteten; merkwürdigerweise blieb aber in einigen Versuchsflaschen die Hefebildung vollständig aus, obwohl die Säurebildung da nicht so weit vorgeschritten war, dafs man an eine Schädigung durch die Säure hätte denken können. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs die Maische von Essigbakterien wimmelte, die durch eine unvollkommene Filtration der Luft in die Flüssigkeit gelangt waren, während in den übrigen Flüssigkeiten, in denen eine reichliche Hefeentwicklung stattgefunden hatte, diese Bakterien nicht vorhanden waren.

Einen Versuch mit Buttersäurebakterien hat Vf. ebenfalls auszuführen Gelegenheit gehabt. Eine Maische, die sehr stark mit Buttersäurebakterien infiziert war und den charakteristischen Geruch der Buttersäure in sehr hohem Mafse hatte, wurde mit einer sehr geringen Menge Hefe, nämlich 0,01 g, versetzt. Es wurden zwei Portionen angestellt, die eine mit Zusatz von Hopfen, die andere ohne Hopfen. In der Maische, die gehopft war, entwickelten sich 12 g Kohlensäure, in der nicht gehopften Maische nur 0,3 g. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dafs neben den unzähligen Stäbchenbakterien in dem einen Falle sich eine reiche Hefevegetation entwickelt hatte, nämlich da, wo Hopfen zugesetzt war, während in dem anderen Falle die Hefebildung ganz ausgeblieben war.

Der Säuregehalt der nicht gehopften Flüssigkeit betrug — nach der üblichen Bezeichnung der Praxis — 1,8 (zur Neutralisation der Säure in 20 ccm der Flüssigkeit waren 1,8 ccm Normalnatronlauge erforderlich). Dieser Säuregehalt ist — selbst bei der Annahme, dafs es reine Buttersäure gewesen sei, was unwahrscheinlich ist — nicht ausreichend (wenigstens nach den in des Vf's. Laboratorium angestellten Versuchen), um die Hefebildung zu unterdrücken. Sie war aber in diesem Falle so gut wie total unterdrückt, und man ist gezwungen anzunehmen, dafs nicht die Säure, sondern die Lebensthätigkeit der Spaltpilze das Resultat herbeigeführt hat. — Auch mit Fäulnisbakterien hat Vf. ein ähnliches Resultat bekommen. Eine in Fäulnis begriffene Peptonlösung wurde mit Zucker und einer ganz geringen Hefeaussaat versetzt; die Flüssigkeit wimmelte von Fäulnisbakterien. In dem Falle, wo noch ein Hopfendekokt zugesetzt wurde, entwickelte sich die Hefe reichlich; erfolgte der Hopfenzusatz nicht, so blieb die Hefeentwicklung und infolge dessen auch die Gärung vollständig aus.

Derartige Thatsachen führten bekanntlich Nägeli zu der Annahme, dafs, wenn ein Gärungsorganismus in lebhafter Gärthätigkeit begriffen ist, er durch seine Gärthätigkeit andere Gärungsorganismen, die etwa noch vorhanden sind, in der Ausübung ihrer Gärthätigkeit hindere. Dieser Satz von Nägeli ist von Adolf Mayer bestritten worden. Mayer beobachtete, dafs bei starker Alkoholgärung die geringste Menge Milchsäurebakterien im stande war, Milchsäuregärung zu erregen, was er dadurch konstatierte, dafs der Säuregehalt trotz starker Alkoholgärung fortwährend zunahm. Umgekehrt wurde bei sehr starker Milchsäuregärung beobachtet, dafs auch die geringste Hefemenge eine ihrer Menge entsprechende Alkoholgärung hervorrufen konnte.

Vf. hat über diese Frage schon vor längerer Zeit ebenfalls Versuche angestellt und kann in gewisser Beziehung die Resultate von Adolf Mayer, die allerdings mit der Nägeli'schen Anschauung nicht zu vereinigen sind, bestätigen. Er hat aber nicht nur, wie Adolf Mayer, die Gärwirkung untersucht, sondern mit Hilfe der Zählmethode auch die Hefeentwicklung verfolgt. Er führt einige von ihm ausgeführte Versuche hier kurz an:

1. Von frisch angestellter Kartoffelmaische, die aufser der Hefenaussaat auch eine geringe Menge Milchsäureferment enthielt, wurden zwei Proben, die eine bei 13—14°, die andere bei 23—24° R zur Gärung angestellt.

2. Derselbe Versuch wurde mit der gleichen Maische ausgeführt, nachdem beiden Proben etwas Schwefelsäure zugesetzt war, um die Spaltpilzgärungen zu unterdrücken.

3. und 4. Die Versuche 1 und 2 wurden mit der Modifikation wiederholt, dafs etwas saures Hefengut den Maischen zugesetzt wurde, und diese also neben einer geringen Hefenaussaat eine bedeutende Menge Milchsäurebakterien enthielten.

Diese Resultate waren folgende:

Versuch 1. a. Gärung bei 13—14°. Zahl der Hefezellen in der Volumeinheit anfangs Spuren, nach 24 Stunden 30. — b. Gärung bei 23—24°. Zahl der Hefezellen in der Volumeinheit anfangs Spuren, nach 44 Stunden 15. Vergärung bei a. von 20,3—10,0, bei b. von 20,30—6,3.

Versuch 2. a. Gärung bei 13—14°. Hefezellen in der Volumeinheit am Ende des Versuches 36. Vergärung 21,3—3,8. — b. Gärung bei 23—24°. Hefezellen in der Volumeinheit am Ende des Versuches 37. Vergärung 21,3—1,9.

Versuch 3. a. Gärung bei 13—14°. Hefezellen in der Volumeinheit nach 44 Stunden 11, Säure 0,6. Vergärung 21,8—16,7. — b. Gärung bei 23—24°. Hefezellen in der Volumeinheit nach 44 Stunden 7, Säure 1,8. Vergärung 21,8—10,0.

Versuch 4. a. Gärung bei 13—14°. Hefezellen in der Volumeinheit am Ende der Gärung 16. Vergärung 19,0—8,7. — b. Gärung bei 23—24°. Hefezellen in der Volumeinheit am Ende der Gärung 26. Vergärung 19,0—3,8.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs in den Versuchen ohne Schwefelsäurezusatz die Hefenbildung bei niederer Temperatur stärker war, als bei höherer, weil die höhere Temperatur der Entwicklung der Spaltpilze günstiger war. In den Versuchen mit Schwefelsäurezusatz trat umgekehrt bei der höheren Temperatur eine stärkere Hefenentwicklung ein, weil diese durch die höhere Temperatur begünstigt wird und die Spaltpilzgärung durch die Schwefelsäure gehemmt wird.

Die Gärthätigkeit der Hefe wird aber durch die Spaltpilzgärung nicht beeinträchtigt. Wir ersehen aus den mitgeteilten Versuchen 1 und 3, dafs die Gärung der Hefe bei der höheren Temperatur von 23—24° weit stärker war, als bei 13—14°, obgleich im ersten Falle durch die starke Spaltpilzgärung die Entwicklung der Hefe bedeutend vermindert war.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, dafs die Spaltpilze nicht, oder wenigstens nur in untergeordneter Weise, dadurch giftig auf die Hefe wirken, dafs sie nachteilige Stoffe ausscheiden, sondern dadurch, dafs sie in Gegenwart der Hefe eine kräftige Gärthätigkeit entwickeln. Die Hefe wird dadurch in ihrer Entwicklung gehemmt; aber die einmal vorhandenen Hefezellen behalten ihre normale Gärkraft, wie aus den erhaltenen Zahlen hervorgeht. Während also Nägeli — wie es scheint, nicht mit Recht — behauptet, dafs die Gärung der Hefe durch die Gärthätigkeit der Spaltpilze unterdrückt wird, hat andererseits auch Adolf Mayer nicht ganz recht, wenn er jeden schädlichen Einflufs der Gärungsorganismen gegen einander leugnet; denn wenn auch ein schädlicher Einflufs auf die Gärthätigkeit der Hefezellen nicht zu konstatieren ist, so ist ein solcher doch in hohem Grade vorhanden auf die Sprossung der Hefe.

Der Nutzen und die Wichtigkeit der die Bakterien störenden Antiseptica für die Prefshefefabrikation geht aus diesen Thatsachen klar hervor. Nun ist aber dabei zu berücksichtigen, dafs die Säuregärung durch Antiseptica, die man den Prefshefemaischen zusetzt, allerdings eingeschränkt, aber nicht ganz unterdrückt wird. Vf. erinnert an die bekannte Thatsache, dafs in den Prefshefemaischen, welche einen Zusatz von Schwefelsäure bekommen, trotzdem im Laufe der Gärung noch immer eine Säurezunahme stattfindet. Das beweist deutlich, dafs die Milchsäure- oder sonstigen Bakterien ihre Lebensthätigkeit in der Maische, wenn auch nur in geschwächtem Mafse, fortsetzen. Es ist aber nachgewiesen, dafs auch schon geringe Mengen von Bakterien, sobald sie ihre Lebensthätigkeit in der Maische ausüben, einen nachteiligen Einflufs auf die Hefebildung haben. Man kann sich daher auf die Wirkung der Antiseptica — namentlich auch schon aus dem Grunde, weil sie ja nicht im Übermafs zugesetzt werden dürfen — nicht zu sehr verlassen.

Das beste und sicherste Mittel, um die Hefe vor der Entwicklung der Spaltpilze wirksam zu schützen, ist immer das: dafür zu sorgen, dafs von Anfang an eine möglichst intensive Gärthätigkeit der Hefe hervorgerufen wird; denn von der Zeit der Anstellung der Maische bis zur beginnenden Gärung haben die Spaltpilze Zeit, sich zu entwickeln, und können daher auf die Hefeausbeute äufserst störend einwirken. In derselben Weise, wie die Spaltpilze durch ihre Gärthätigkeit störend auf die Entwicklung der Hefezellen einwirken, verhindert selbstverständlich auch die Hefe, wenn sie in lebhafter Gärthätigkeit begriffen ist, die Entwicklung der Spaltpilze, und je mehr es gelingt, die Spaltpilze aus den Prefshefenmaischen auszuschliefsen, desto haltbarere Hefe wird nicht nur produziert — wie allgemein bekannt ist —, sondern es wird auch die Hefeausbeute in demselben Mafse gesteigert, in welchem die Maische rein von Bakterien erhalten wird. (Vortrag, geh. a. d. Generalvers. d. Spiritusinteress.; Ind.-Bl. **23.** 225—27.)

E. Wollny, *Untersuchungen über die Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse des Bodens bei verschiedener Neigung des Terrains gegen den Horizont.* Die Versuche zeigen, daſs das ebene Land feuchter ist, als das abhängige, und daſs letzteres einen um so geringeren Wassergehalt besitzt, je steiler die Lage des Terrains ist. Die durch die Neigung des Terrains bedingten Unterschiede in der Bodenfeuchtigkeit treten bei dem bebauten Lande stärker hervor, als bei dem brachliegenden. Die Bodenfeuchtigkeit ist in dem ebenen Lande gleichmäſsiger verteilt, als in dem geneigten; in letzterem nimmt der Wassergehalt des Erdreiches von oben nach unten zu, und die in dieser Beziehung zwischen den höher und tiefer gelegenen Erdpartien bestehenden Differenzen sind um so gröſser, je stärker geneigt die Fläche ist.

Was die Temperaturverhältnisse anbetrifft, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

1. Daſs der Boden während des Frühlings, Sommers und Herbstes sich im allgemeinen um so stärker erwärmt, im Winter (November bis Februar) in um so höherem Grade abkühlt, je stärker das nach Süden exponierte Land gegen den Horizont bis zu einem bestimmten Winkel geneigt ist. 2. Daſs der Neigungswinkel, welcher bei südlichen Abdachungen das Maximum der Bodentemperatur bedingt, während der Monate Februar bis April und August bis Oktober bei 48°, während der Monate Mai bis Juli bei 32°, und zur Winterzeit bei 0° gelegen ist. 3. Daſs bei ausschlieſslicher Berücksichtigung der Vegetationszeit (März bis Oktober) und derjenigen Hänge, welche die Acker-, resp. Wiesenkultur ermöglichen (bis ca. 30° Neigung) der Boden um so wärmer, je stärker das südlich exponierte Terrain geneigt ist. 4. Daſs die ad 2 und 3 charakterisierten Unterschiede in der Bodenerwärmung im Frühjahr und Herbst, sowie bei ungehinderter Bestrahlung bedeutend gröſser sind, als im Sommer und bei bewölktem Himmel. 5. Daſs die Schwankungen der Bodentemperatur durchschnittlich in dem Maſse zunehmen, als sich der Boden stärker erwärmt, so daſs dieselben unter den ad 3. angenommenen Bedingungen um so gröſser ausfallen, je steiler der Abhang ist. 6. Daſs in dem täglichen Gange der Bodentemperatur die durch Satz 2. resp. 3. geschilderten Unterschiede am stärksten zur Zeit des täglichen Maximums (4—6 St. p. m), zur Zeit des täglichen Minimums (8—10 St. a. m) am schwächsten hervortreten. 7. Daſs der Schnee um so schneller abschmilzt, je gröſser der Winkel ist, den die Bodenfläche mit dem Horizont bei südlicher Abdachung bildet.

Die Betrachtungsintensität für die Erwärmung gegen den Horizont verschieden geneigter Flächen ist nicht allein maſsgebend für die Bodentemperatur, sondern hierbei kommen noch andere Faktoren ins Spiel, z. B. die Bodenfeuchtigkeit. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **9.** 1—70. Agrikulturphysikalisches Laborat. u. Versuchsstat. d. techn. Hochschule München.)

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs der physikalischen Eigenschaften des Bodens auf dessen Gehalt an freier Kohlensäure.* Die Menge freier Kohlensäure im Boden ist einerseits abhängig von der Einwirkung der durch die physikalische Beschaffenheit des Bodens und der Bedeckung desselben modifizierten Faktoren der Zersetzung organischer Substanzen (Wärme, Feuchtigkeit, Porosität), andererseits von den Widerständen, welche der Boden je nach seinem mechanischen Zustande dem durch Diffusion und Luftströmungen veranlaſsten Austritt des Gases an die Atmosphäre entgegensetzt. Die in der Bodenluft ermittelte Kohlensäuremenge kann nicht als Maſsstab für die Intensität der Zersetzungsprodukte der organischen Substanz dienen. Ebensowenig ist derselbe aber auch geeignet, für die Menge der organischen Substanz einen ziffermäſsigen Ausdruck zu liefern, sobald in den Vergleichsfällen die physikalischen Eigenschaften des Erdreiches, resp. der Bodendecken verschiedene sind.

Als wichtigstes Ergebnis ist aber das anzuführen, daſs die Menge der im Boden vorhandenen Kohlensäure weder für die Intensität der organischen Prozesse, noch für die Menge der im Boden vorhandenen organischen Stoffe einen Maſsstab abgiebt. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrik.-Phys. **9.** 165—94. Mitteil. a. d. agrikulturphysik. Labor. u. Vers.-Stat. d. techn. Hochschule München.)

J. Seegen, *Über Zucker im Harn bei Rohrzuckerfütterung.* Von Hunden, welche ausschlieſslich mit Rohrzucker gefüttert wurden, wurde ein mehr oder minder groſser Bruchteil des letzteren sowohl als Rohr- wie auch als Invertzucker im Harn ausgeschieden. Die Bestimmung des Zuckers im durch Tierkohle entfärbten Harn geschah mit Fehling'scher Lösung, durch Gärung und polarimetrisch. (Pflüger's Arch. **37.** 342. Fortschr. d. Med. **4.** 126.)

Carl Posner, *Über Eiweiſs im normalen Harn.* Versetzt man einen normalen, d. h. den gewöhnlichen Eiweiſsproben gegenüber völlig indifferent sich verhaltenden filtrierten Urin mit einer genügenden (ca. dem dreifachen Volum) Alkohol oder Tannin, so tritt unter allen Umständen eine mehr oder minder erhebliche Fällung ein. In beiden Nieder-

schlägen, in dem mit Alkohol und in dem mit Tannin, muſs sich auch das gesamte Eiweiſs befinden. Dies sucht Vf. nachzuweisen durch die Biuretprobe, die Probe von Adamkiewicz (Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure) und die von Axenfeld angegebene Reaktion, welche darauf beruht, daſs Eiweiſskörper in ameisensaurer Lösung Goldchlorid mit rosa bis purpurrosa Farbe reduzieren. Mit diesen Proben giebt der Alkoholniederschlag spezifische Reaktionen, welche den Schluſs gestatten, daſs ein eiweiſsartiger Körper im Urin vorhanden sei. Derselbe entspricht in allen ausführbaren Reaktionen dem Serumeiweiſs. (Virchow's Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiolog. **104.** 497 bis 513. Berlin.)

Alfred Baring Garrod, *Über die Bildungstätte der Harnsäure im tierischen Körper.* Die Harnsäure wird durch die Nieren als Ammoniumurat ausgeschieden, bei Vögeln, Reptilien, deren Harn halb fest ist, findet sie sich mehr in der glasigen, als in der charakteristischen Form. Im Blut ist sie als Natriumurat enthalten, und wenn sie sich während des Lebens in irgend einem Gewebe ausscheidet, so findet sie sich darin ebenfalls als Natriumurat in Krystallform. Die Menge der täglich abgeschiedenen Harnsäure im Vergleich mit dem Körpergewicht schwankt bei verschiedenen Tieren auſserordentlich. Bei fleischfressenden Säugetieren beträgt das Verhältnis weniger als 1 : 1 000 000, während sie unter anderem bei Vögeln 1 : 85 und beim Menschen ungefähr 1 : 120 000 beträgt. Die Menge der im Blute verschiedener Tiere enthaltenen Harnsäure steht nicht im Verhältnis zu der durch die Nieren abgeschiedenen. Bei den Vögeln, welche täglich groſse Mengen abscheiden, ist das Blut oft ebenso frei von Harnsäure, wie bei Tieren, welche nur sehr geringe Mengen davon mit den Uraten ausscheiden. Wird die Harnsäure aus dem Verdauungskanal absorbiert, so wird das Blut sehr reich daran, so daſs man sie darin mit den gewöhnlichen Reagenzien leicht nachweisen kann. Wird Harnsäure in den Magen des Menschen oder anderer Tiere gebracht, so wird die Sekretion durch die Nieren dadurch nicht gröſser, obgleich das Blut reicher daran wird. In den verschiedenen Venen ist der Gehalt des Blutes an Harnsäure verschieden. Er ist gröſser im Blute der Nierenvenen, als der der Leber- und Jugularvenen. Die Menge der Harnsäure, welche von einem Vogel täglich durch die Nieren ausgeschieden wird, steht im Verhältnis zu dem Stickstoffgehalt des aufgenommenen Futters. (Royal Society London 10. Juni 1886; Chem. N. **53.** 290. 18. Juni.)

Krukenberg, *Zur Beurteilung des Nährwertes der sogenannten Leube-Rosenthal'schen Fleischsolution.* Zwei Proben des genannten Präparates verschiedener Herkunft zeigten äuſserst geringen Gehalt an echtem Pepton und auch nur etwa $2^1/_2$ Gewichtsproz. Albumosen. Die Hauptmasse des Präparates besteht aus den gallertartig in Säure gequollenen Eiweiſskörpern des Fleisches, welche von Pepsin und Salzsäure nur schwer, äuſserst leicht dagegen von Pankreassaft verdaut werden. — Zur Herstellung eines analogen billigeren Präparates empfiehlt es sich, ausgekochtes Fleisch mit 2 p. c. Salzsäure kurze Zeit auf offenem Feuer zu kochen, die entstandene Gallerte zur Entfernung der Säure mit kaltem Wasser auf einem Haarsieb auszuwaschen und schlieſslich durch die Maschen des Siebes zu drücken. (Sitz.-Ber. d. Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturwiss. 1886; Fortschr. d. Med. **4.** 496).

Krukenberg, *Kritische Bemerkungen über neuere Peptonpräparate des Handels.* Das Weyl'sche Caseïnpepton (**86.** 410) besteht nach Vf. vorwiegend aus einer Albumose, welche sich von den aus Fibrin und Fleisch dargestellten durch eine Reihe von Reaktionen unterscheidet und deshalb mit dem Namen Caseïnose belegt wird. Das nach Ausfällung der Caseïnose mit Ammoniumsulfat resultierende Nitrat enthält neben etwa 6 p. c. echtem Pepton eine gröſsere Menge von Amidosäuren (Leucin, Tyrosin u. a.), welche durch das Pepton in Lösung erhalten werden und schwer von diesem zu trennen sind.

Bei der Untersuchung von „Cibil's flüssigem Fleischextrakt" (**84.** 68), welcher neben den Extraktstoffen eine ziemliche Quantität Albumosen enthält, wurde festgestellt, daſs aus Syntonin der Muskeln sich Albumosen bilden, welche in ihren Reaktionen mehr den Verdauungsprodukten des Leims, als denen des Fibrins, resp. echten Eiweiſses gleichen. Diese Syntoninalbumosen bilden wahrscheinlich den Hauptbestandteil der verschiedenen Fleischpeptone (Kochs, Kemmerich). (Chem. Unters. z. wissensch. Med.; Fortschr. d. Med. **4.** 496.)

K. Kraut, *Über das Verhalten von bleihaltigem Zink beim Umschmelzen.* Aus einer groſsen Anzahl von Zinkplatten wurden mehrere Aushiebproben genommen, letztere einzeln im hessischen Tiegel geschmolzen und dann durch einen Schöpflöffel Proben zur Granalienbildung behufs Untersuchung auf Blei herausgenommen. Es zeigte sich, daſs die Bleimenge stets ungleichmäſsig verteilt war, und zwar so, daſs am Boden der Schmelze oft die fünffache Bleimenge von der am oberen Teile derselben vorhanden ist.

Das Verhalten des bleihaltigen Zinks beim Schmelzen macht es unmöglich, bei der

Untersuchung einen mittleren Bleigehalt anzugeben. Wenn man auch einer gröfseren Zahl von Platten Bohr- oder Aushiebproben entnimmt, so wird doch das Resultat keinen Schlufs auf die übrigen Platten zulassen können, ja selbst in dem Falle nicht, wenn man weifs, dafs sämtliches Zink einer Hütte und einem Gusse entstammt.

Unzulässig ist es, die Proben einzuschmelzen, zu granulieren und einen beliebigen Teil der Granalien zu untersuchen, besser schon dem eingeschmolzenen Metall nach heftigem Umrühren eine Schöpfprobe zu entnehmen und letztere alsdann zur Analyse zu verwenden.

Aus all diesem schliefst Vf., dafs ein mittlerer Bleigehalt einer Partie Zink überhaupt ohne Bedeutung ist. Der Käufer mufs blofs verlangen, dafs das gelieferte Zink so wenig Blei enthalte, dafs es beim Umschmelzen keine bleireicheren Teile am Boden absondert, dem jedoch nirgends im Handel heute entsprochen wird.

Es ist daher wahrscheinlich, dafs die Zinklegierungen wie: Messing, Argentan etc. stets dieselben Eigenschaften besitzen, da man ja unberücksichtigt läfst, dafs diese Legierungen, wenn auch bei Benutzung desselben Zinks, bald mehr, bald weniger Blei enthalten können. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 169—172; Repert. anal. Chem. **6.** 341—342. Juni.)

Meade Bolton, *Über das Verhalten verschiedener Bakterienarten im Trinkwasser.* Im ersten Teil der Arbeit werden die Methoden der bakteriologischen Trinkwasseruntersuchung (das Koch'sche Plattenverfahren, die Reagensglasmethode von Angus Smith, und die Fol-Dunant'sche Methode) besprochen, wobei der Plattenmethode für diesen Zweck der Vorzug einzuräumen ist. Der zweite Abschnitt behandelt einige biologische Eigentümlichkeiten der im Wasser vorkommenden Bakterien, wie das Wachstum und die Vermehrung derselben im Wasser, und das dritte Kapitel: das Verhalten künstlich zugefügter pathogener Bakterien im Wasser.

Speziell für die Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung, sowie für die Deutung und Verwertung der erhaltenen Resultate ergeben sich aus den in der Abhandlung mitgeteilten Versuchen folgende Konsequenzen:

Die Zahl der Bakterien in einer Wasserprobe giebt in vielen Fällen weder für die chemische Beschaffenheit, noch für den Grad der Verunreinigung, noch für die Infektionsgefahr des Wassers sichere Anhaltepunkte, da die Anzahl der entwickelungsfähigen Bakterien in erster Linie immer von der Anwesenheit der eigentlichen Wasserbakterien und von den einer Vermehrung derselben förderlichen Bedingungen, als von der Temperatur des Wassers, dem Grad der Benutzung und von einer Reihe anderer variabler Faktoren, abhängig ist. Jedenfalls sind bei der Vergleichung verschiedener Brunnen alle diese Einflüsse eingehend zu berücksichtigen. Unter solchen Umständen gewährt die nähere Ermittelung der Qualität der in einem Wasser gefundenen Bakterienarten vielleicht noch eher hygieinsch verwertbare Resultate, als die Bestimmung der gesamten Bakterienzahl.

Bakteriologische Wasseruntersuchungen sind, um eine nachträgliche Vermehrung der Wasserbakterien zu vermeiden, stets unmittelbar nach der Probenahme auszuführen, oder die Gefäfse sind von dem Moment der Entnahme an bei 0° zu halten, jedoch auch nur für möglichst kurze Zeit. Der Versandt von Wasserproben hat daher stets in zugeschmolzenen Glasröhren und in Eisverpackung zu geschehen.

Dafs bisher bei den bakteriologischen Wasseruntersuchungen noch fast niemals pathogene Bakterien gefunden wurden, ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dafs dieselben meist nur kurze Zeit nach ihrem Hineingelangen in den Brunnen einen einigermafsen erheblichen Bruchteil des ganzen dort vorhandenen Bakteriengemenges ausmachen. Nur in „frischen“ Fällen wird daher Aussicht auf die Auffindung der pathogenen Bakterien vorhanden sein können, und auch dann jedenfalls nur, wenn durch geeignete Kautelen einer Vermehrung der Wasserbakterien nach der Entnahme vorgebeugt wird. Bisher lagen schon infolge der Unkenntnis dieser Fehlerquelle die Chancen für einen direkten Nachweis von Krankheitserregern im Wasser äufserst ungünstig, und es ist möglich, dafs es mit Hilfe unserer jetzigen Erfahrungen und der nach dieser modifizierten Methode eher gelingen wird, die ätiologische Bedeutung des Wassers für manche Infektionskrankheiten durch direkte Beobachtungen darzuthun. (Ztschr. f. Hyg. **1.** 76—114. Hygieinisches Institut der Universität Göttingen.)

K. B. Lehmann, *Experimentelle Studien über den Einflufs technisch und chemisch wichtiger Gase auf den Organismus.* (Teil I. u. II. Ammoniak und Salzsäuregas.)

I. Einleitung. II. Präzisierung der Aufgabe und Methode. III. Salzsäuredampf. 1. Die bisher bekannten klinischen und experimentellen Thatsachen über die Wirkung von Salzsäuredämpfen. 2. Eigene Experimente mit Salzsäure. 3. Erklärung der beobachteten Symptome bei der Salzsäurevergiftung.

IV. Ammoniak. 1. Die Bedeutung des Ammoniakgases in der Technik. 2. Die bis-

her vorliegenden klinischen und experimentellen Beobachtungen über die Wirkung der Inhalation von Ammoniakgas. 3. Eigene Tierversuche mit Ammoniakgas. 4. Erklärung der beobachteten Symptome.

V. Die mikroskopischen Lungenveränderungen nach Einwirkung von Ammoniak und Salzsäure.

VI. Praktische Anwendung der Resultate der Tierversuche und Beobachtungen am Menschen. Auf grund von bestimmten Grundsätzen, welche Vf. aufgestellt hat, bezeichnet derselbe 1—1½ Zehntel pro Mille Salzsäuregas als oberste Grenze der Zulässigkeit in der Fabrikluft. 0,1—0,14 wurden von Katzen und Kaninchen eben noch mit geringen Reaktionserscheinungen und ohne Nachwehen ertragen, 0,3 p. c. zeigte schon eine leichte Wirkung auf die Cornea von Kaninchen und Meerschweinchen bei längerer Einwirkung und erzeugt auch Katarrhe. Bei 1 p. c. kann wohl noch der Aufenthalt, wenigstens für kurze Zeit (einige Minuten) ohne Gefahr riskiert werden — wenn die beim Menschen viel lebhafter funktionierenden reflektorischen Glottisschliefser bei einer solchen Konzentration noch eine Respiration gestatten. Abgehärtetere Personen, bei denen noch eine gewisse Gewöhnung hinzukommt, dürften auch noch etwas stärkere Dosen ohne allzu grofse Belästigung zu ertragen im stande sein, aber 0,1 höchstens 0,2 p. c. dürften auch für diese die Grenze für einen längeren Aufenthalt darstellen. Ebenso bestätigen neuere Angaben von Forwood (Virchow-Hirsch, Jahresber. 1883. **2.** 120) die vom Vf. bei den Tierexperimenten gemachten Beobachtungen nekrotischer Prozesse an der Nase infolge von Salzsäuredämpfen.

Nach den Tierversuchen verursacht ½ p. m. Ammoniak schwache, 1 p. m. schon starke Reizsymptome, bei 2 p. m. beginnen schon Zustände, die einen längeren Aufenthalt in dem Raume nicht unbedenklich, wenn nicht unmöglich erscheinen lassen. Eine Katze zeigte schon nach 8½stündigem Aufenthalte bei 2½ p. m. sehr ernste Schädigungen, Hämorrhagien in den Stimmbändern, eitrige Tracheïtis, Konjunktivität u. s. f. Dosen über 4—5 p. m. werden häufig rasch lebensgefährlich oder veranlassen doch wenigstens fast stets Pneumonien, die sich in den Tagen nach dem Versuch entwickeln. Von 2 p. m. ab fängt Ammoniak an, rasch unter schweren Erscheinungen tödlich zu wirken. Die Dosen um 1 p. m. herum waren einmal rasch tödlich, andere Male schienen sie wenig zu schaden.

Zweimal hatte Vf. Gelegenheit, in der Münchener Gasanstalt Ammoniakbestimmungen in der Luft zu machen; es herrschte ein mäfsiger Ammoniakgeruch in dem Reinigerraum dadurch, dafs eben die Eisenreiniger geleert wurden. Die eine Analyse ergab 0,07 p. m., die zweite, an einem Tage, als der Geruch etwas stärker war, 0,11 p. m. Solche Dosen sind eben an der Grenze des Unangenehmen. Gelegentlich scheinen aber auch in der Münchener Gasfabrik stärkere Ammoniakmengen zur Wirkung zu kommen, denn einer der Arbeiter zeigte eine ziemlich starke chronische Konjunktivitis und etwas Ectropium, deren Ursache er in seinem Berufe findet. Vf. glaubt, dafs 0,3—0,5 p. m. bei einiger Gewöhnung längere Zeit ohne wesentlichen Schaden ertragen werden können, und dafs Dosen von 1—2 p. m. bei kurzem Aufenthalte ohne Gefahr sind. Jedenfalls aber dürften Mengen über 0,5 p. m. in Räumen für längeren Aufenthalt als entschieden unzulässig zu bezeichnen sein.

VII. Mafsregeln zur Verhütung von Schädigungen der Arbeiter durch ätzende Gase und schädliche Luftbeimengungen überhaupt. Die wirksamsten Schutzmittel gegen alle Gasvergiftungen sind zweckmäfsige Konstruktion, dichtes Schliefsen der verwendeten Apparate und daneben Einrichtung einer wirksamen Ventilation. Es ist bekannt, dafs alle Respiratoren, die eine Absorption der schädlichen Gase durch passend befeuchtete Watteschichten bezwecken, von den Arbeitern sehr bald weggelegt werden. Da wo es sich um den Schutz gegen das plötzliche Ausströmen giftiger Gase infolge von Undichtwerden der Apparate handelt, empfiehlt Vf. einen vom Ingenieur Pitzner konstruierten Apparat, welcher aus einem Helm oder einer Kaputze aus weichem Gummistoff besteht und locker Kopf und Hals umschliefst; für die Augen sind zwei grofse runde Glasfenster eingesetzt. In der Gegend des Mundes setzt sich an die Maske ein weiter starkwandiger Schlauch, der ins Freie führt und mit einem kräftigen Blasebalg in Verbindung steht. Während der Arbeiter im Raume steht, wird fortwährend ein starker Strom frischer Aufsenluft gegen seinen Mund geblasen, der zwischen Hals und Maske, wo dieselbe nur locker anliegt, entweicht und verhindert, dafs in entgegengesetzter Richtung giftige Gase eindringen. Diese Maske ist besonders empfehlenswert, wenn es sich darum handelt, Arbeitern das vorübergehende Betreten von Räumen zu gestatten, in denen sich giftige oder ätzende Dämpfe entwickeln und für die keine Ventilation eingerichtet ist. Vielleicht könnten sich auch Chemiker des Apparates manchmal bedienen. Die Belästigung durch die Wärme bei heifsem Wetter liefse sich leicht vermeiden, indem man die frische Luft

durch einen Eiskasten durchprefste. (Habilitationsschrift d. mediz. Fakultät d. Universität München vorgelegt. München 1886. 1—126.)

Carl Fränkel, *Über den Bakteriengehalt des Eises.* Die Untersuchungen schlossen sich im einzelnen möglichst genau der Methode an, welche für die bakteriologische Analyse des Wassers jetzt schon überall in Anwendung ist (vgl. **83.** 815). Mittelst eines sorgfältig gereinigten Hammers wurde ein etwa zweifaustgrofses Stück Eis von seiner Umgebung losgetrennt, mit sterilisiertem, destilliertem Wasser abgespült und in ein sterilisiertes Gefäfs gelegt; sobald einige Gramm geschmolzen waren, wurde das Schmelzwasser in abgemessener Menge mit Fleischwasserpeptongelatine gemischt und auf Glasplatten ausgegossen. Die auf der Platte zur Entwicklung gelangten Kolonien wurden nach dem in der zitierten Abhandlung angegebenen Verfahren gezählt.

Die Untersuchung von Roh- und Natureis der „Norddeutschen Eiswerke" zu Berlin ergab für 1 ccm des Schmelzwassers im Februar 1886 218—6300 Kolonien von Mikroorganismen, im März 21—8000 und im April (bis zum 14.) 420—8400. Das Schmelzwasser mufs sofort untersucht werden, sonst findet eine bedeutende Zunahme der Mikroorganismen statt. Bedenkt man, dafs man Wasser, welchem eine gleiche Anzahl von Keimen inne wohnten, unter Umständen also mehrere Tausende, wohl unter keiner Bedingung als ein geeignetes Trink- oder Nutzwasser ansprechen dürfte, so ist angesichts der bei der Untersuchung des Eises gefundenen Ergebnisse die Frage gerechtfertigt, ob vom hygieinischen Standpunkte aus nicht gegen manche Verwendungsweisen eines derartigen Materials ernsthafte Bedenken geltend gemacht werden müssen. Dazu kommt, dafs eine allerdings nur kleine Reihe von Versuchen sogar darauf hinzudeuten scheint, dafs das Ursprungswasser eines Eises von einigen Tausend Keimen in hygieinischer Hinsicht noch erheblich schlechter gestellt sei, als das Eis. Eine gewisse Anzahl von Bakterienkeimen des Wassers überdauert den Prozefs des Frierens nicht, und kann es auch vorkommen, dafs deshalb selbst bakterienreiches Wasser noch ein mäfsig bakterienfreies Eis liefert. Auf der anderen Seite aber bringt uns dies zu der Annahme, dafs ein bakterienreiches Eis dann wohl einem recht unbrauchbaren Wasser entstammen müsse, und dafs eine gewisse Vorsicht bei seinem Gebrauche immerhin angezeigt sei.

Die Norddeutschen Eiswerke beziehen ihr Material von einem verhältnismäfsig noch recht günstig gelegenen Herkunftsort, während andere Eisproduzenten ohne Bedenken von erheblich fragwürdigeren Gebieten ernten, überfluteten Wiesen, dem Unterlaufe der Spree u. s. w. So z. B. lieferte das Eis der Polareiswerke, Charlottenburg (im März) in 1 ccm Schmelzwasser 1600—6900, Eis der deutschen Eiswerke 16500—25000 (im Februar), Eis der Eiswerke Moabit (im März) 210—2600, der Märkischen Eiswerke (im März) 1200 bis 12000, der Thater'schen Eiswerke (im April) 360—6200 Kolonien entwicklungsfähiger Keime.

Die Norddeutschen Eiswerke bereiten sogen. Kunsteis aus destilliertem und Brunnenwasser; dieses Eis lieferte pro Kubikzentimeter Schmelzwasser 280—2300 Kolonien. Das von der Krystalleisgesellschaft aus destilliertem Wasser hergestellte Eis ist fast frei von Bakterien. Das Maximum waren 14 Kolonien in einem Kubikzentimeter des Schmelzwassers, wogegen das von derselben Gesellschaft aus Brunnenwasser bereitete Eis ebenso reich an Bakterienkeimen ist, wie das auf gleichem Wege gewonnene Eis der Norddeutschen Eiswerke.

Auf grund der Resultate kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs das gewöhnliche Roheis, welches bisher zur Verwendung kommt, wegen seines hohen Gehaltes an entwicklungsfähigen Bakterienkeimen überall da durchaus zu verwerfen sei, wo wir es mit der Nahrung, in Getränken oder sonst auf ärztliche Verordnung, zu uns nehmen. Es ist ferner unbrauchbar für Zwecke der Wundbehandlung. An seiner Stelle sollte man in diesen Fällen nur das aus destilliertem Wasser bereitete Kunsteis verwenden. Überall, wo Eis direkt mit der Nahrung in Berührung kommt, diese aber späterhin noch durch Kochen etc. verändert wird, ist der Gebrauch des Roheises zulässig, doch der des Kunsteises vorzuziehen. Da, wo unsere Nahrungsmittel überhaupt mit dem Eise nicht in unmittelbare Berührung treten, kann das Roheis unbedenklich benutzt werden. (Ztschr. f. Hygieine **1.** 302—11. Hygieinisches Instit. zu Berlin.)

A. W. Blyth, *Versuche über die Desinfektionsmittel, angestellt nach den neuen Methoden.* Als zu desinfizierende Medien wurde Bacterium termo, faulende Jauche und Typhussekrete gewählt. Es wurde entweder das mit den Mikroben geimpfte Wasser ins Desinfektionsmittel eingeführt und nach einiger Zeit die Mischung auf Nährgelatine ausgesäet. Aus dem Eintritte des Wachstums, welches sich durch Bildung von Kolonien von Mikroorganismen bemerkbar macht, kann man ersehen, in welcher Weise das Desinfektionsmittel gewirkt hat. Oder die Mikroorganismen wurden an einem Baumwollenfaden adhäriert und mit dem Desinfektionsmittel in Berührung gebracht; darauf wurden

auch hier mit den im Desinfektionsversuche gewesenen Objekten Kulturversuche auf Gelatine ausgeführt.

Es ergab sich bei diesen Versuchen, daſs Phenol und Kresol eine nahezu gleiche Desinfektionswirkung besitzen; Eisensulfat erwies sich selbst in starken Konzentrationen gegen obige Versuchsobjekte als wirkungslos. Von Ammoniakderivaten übt das Methylamin die stärkste desinfizierende Wirkung aus, es folgt dann Hydroxylamin, Äthyl- und Propylamin und endlich Ammoniak selbst. Pyridin desinfiziert stärker, als Picolin und Lutidin; Parvolin kommt ungefähr dem Pyridin an Einwirkung gleich. Die Desinfektion ist eine durchgreifendere, je länger sie dauert, und ist bei 35—37° vollständiger, als bei gewöhnlicher Temperatur. (Proc. Roy. Soc. **39.** 259—76.)

W. Heräus, *Sublimatdämpfe als Desinfektionsmittel.* Von König (Centralbl. f. Chirurg. 1885. No. 12) waren Sublimatdämpfe zur Desinfektion von Krankenzimmern vorgeschlagen worden. Vf. prüfte diesen Vorschlag und fand, daſs die Sublimatdämpfe selbst unter den günstigsten Bedingungen, so daſs die mit Infektionsstoffen imprägnierten Fäden unbedeckt dalagen, nicht ausreichten, die Keime alle zu töten, selbst wenn diese nicht sporenhaltig waren. Indessen war ein groſser Unterschied in der Zeit, welche die Fäden zum Auskeimen gebrauchten, zu vermerken, indem die nicht den Sublimatdämpfen ausgesetzten, im übrigen ganz gleich behandelten Fäden schon am dritten Tage zahlreiche Kolonien gebildet hatten, während bei allen anderen die Auskeimung erst später eintrat. Ein Versuch, bei welchem gleichzeitig mit der Sublimatverdampfung die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt wurde, führte zu demselben Ergebnis. Auch eine auf die Sublimaträucherung folgende Desinfizierung mit schwefliger Säure, wie von Lübbert (Ärztl. Intelligenzbl. 1885. Nr. 49) empfohlen wurde, war nicht im stande, die Keime, welche das Sublimat verschont hatte, zu töten.

Wenn demnach Sublimatdämpfe nicht Keime, welche sich mit dem Staube an den Wänden absetzen, zu vernichten vermögen, dann können dieselben als Desinfiziens wohl keine Verwendung finden.

Es sei noch erwähnt, daſs selbst eine Lösung von 1 g Sublimat in 500 ccm absolutem Alkohol sich unwirksam gegen Milzbrandsporen erwies. (Ztschr. f. Hyg. **1.** 235—42. Hygieinisches Institut. Berlin.)

R. Böhm und **E. Külz,** *Über den giftigen Bestandteil der eſsbaren Morchel (Helvella esculenta).* Vff. isolierten aus den frischen Morcheln eine Säure von giftigen Eigenschaften, welche sie *Helvellasäure* nannten; die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_7$ und ist, wie das dargestellte Barytsalz, $C_{12}H_{18}O_7Ba$, erwies, zweibasisch. Neben der Helvellasäure fand sich in den frischen Morcheln Cholin vor. (Arch. experim. Pathol. **19.** 403—14.)

Chr. Gram, *Über die wirksamen Bestandteile von Asclepias currassavica, Asclepias incarnata und Vincetoxicum officinale.* Die drei untersuchten Asclepiadeen enthalten ein vom Vf. *Asclepiadin* genanntes Glykosid. In den oberirdischen Teilen der Asclepias currassavica wurde das Harnack'sche, leicht zersetzliche Asclepiadin gefunden, welches mit dem Asclepin von Feneulle identisch zu sein scheint. Das vom Vf. isolierte Asclepiadin löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol auf und wirkt ametinartig; es geht leicht in das weniger wirksame Asclepin über. Aus der Wurzel von Vincetoxicum officinale konnte nur Asclepidin, aber kein Asclepin erhalten werden. Das *Asclepin,* welches von Keith & Co. aus der Asclepias tuberosa dargestellt wird, besteht aus einem Gemenge von Asclepiadin, Asclepin und Asclepion; letzteres besitzt nach List die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_3$ (Lieb. Ann. **69.** 125) und ist von diesem aus Asclepias Syriaca gewonnen worden. Der Schmelzpunkt des Asclepions, welches auch im Vincetoxicum enthalten ist, liegt bei 104°. Das Asclepiadin, welches Parke, Davis & Co. aus Asclepias tuberosa darstellen, enthält neben etwas Asclepin geringe Quantitäten einer tetanisch wirkenden Verbindung. (Arch. experim. Pathol. **19.** 389—402.)

E. Mylius, *Verunreinigungen von Natrium bicarbonicum.* Der Vf. fand darin Natriumthiosulfat und Arsen. (Pharm. Centralh. **27.** 268—69.)

Th. Wimmel, *Verunreinigtes Natriumdicarbonat.* Vf. bestätigt die Beobachtung von Mylius und berechnet nach seinen Analysen einen Gehalt von 0,5 p. c. an unterschwefligsauren Natrium. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 593—94.)

Kleine Mitteilungen.

Gewinnung von Schwefel und kaustischer Magnesia aus Schwefelwasserstoff und Magnesiumsulfat oder anderen Salzen, welche Magnesium enthalten, von AD. VOGT. Wenn Schwefelwasserstoff durch eine glühende, mit kalziniertem Magnesiumsulfat gefüllte Retorte geleitet wird, so entweicht Schwefel- und Wasserdampf, und Magnesia bleibt zurück:

$$MgSO_4 + 3H_2S = MgO + 4S + 3H_2O.$$

Die Dämpfe werden durch eine schwach geheizte Retorte geleitet, wo der Schwefel kondensiert wird, aber nicht erstarrt, so dafs er unten abfliefsen und in Formen gegossen werden kann.

Doppelsalze oder Gemische, welche Magnesiumsulfat enthalten und bei der für die Reaktion erforderlichen Temperatur schmelzen, werden mit feuerbeständigen Stoffen, Silikaten, Magnesia u. dergl. vermischt.

Das Patent ist abhängig vom Patent 30746 der Österreichischen Sodafabrik in Hruschau. Nach letzterem wird Schwefelwasserstoff durch ein erhitztes „Alkali- und Erdalkalisulfat", z. B. $CaSO_4$, geleitet, wobei Schwefel und Wasser entweichen, während das Sulfat zu Sulfid reduziert wird. Das vorliegende Verfahren benutzt ausschliefslich das Sulfat des Magnesiums, dessen Sulfid bekanntlich nicht existenzfähig ist. (D. P.; Chem. Ind. **9**. 187.)

Inhalt: Battut, L., Ammoniak in der Rübe 725. — Berthelot und André, Best. des Ammoniaks im Boden 726. — Blyth, A. W., Desinfektionsmittel 734. — Böhm, R., und E. Külz, Giftiger Bestandteil der Morchel 735. — Bolton, M., Verhalten der Bakterien im Trinkwasser 732. — Colson, A., Derivate des Hexamethylbenzols und Durols 720. — Eijkman, J. F., Japanische Oleaceen 722. — Fabre, Ch., Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure 716. — Foulie, H., Fixierung des Stickstoffes im Boden 726. — Fränkel, C., Bakteriengehalt des Eises 734. — Garrod, A. B., Bildungsstätte der Harnsäure 731. — Gram, Ch., Wirks. Bestandt. v. Asclepias currassavica etc. 735. — Hayduck, M., Gärkraft der Hefe 726. — Heräus, W., Sublimatdämpfe als Desinfektionsmittel 735. — Hollemann, A. F., Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol 722. — Janovsky, J. V., Nitroazokörper 721. — Koninck, O. de, Geschichte der Alkaloide 721. — Kraut, K., Verh. von bleihaltigem Zink beim Umschmelzen 731 — Krukenberg, Nährwert von Fleischsolution 731; Peptonpräparate 731. — Lehmann, K. B., Einfl. von Gasen auf den Organismus 732. — Leplay, H., Absorption von Carbonaten durch die Zuckerrübe 725. — Leplay, M. H., Absorption der Rübenwurzeln 725. — Markownikoff, W., Kohlenwasserstoffe des kaukas. Erdöles 720. — Müller, A., Pyrogene Zersetzung der Amine 718. — Mulder, E., Polymerisation der Cyanbromide 717. — Mylius, E., Verunreinigung von Natrium dicarbonicum 735. — Pellet, H., Ammoniak in der Rübe 725. — Piutti, A., Varietät von Asparagin 719. — Posner, C., Eiweifs im normalen Harn 730. — Rees, A., Helicin 723. — Rennie, E. H., Parabenzylphenol 721. — Rohrbeck, H., Thermostaten, Thermoregulatoren und Konstanthalten von Temperaturen 705. — Roser, W., Pyridincarbonsäuren 720. — Sabatier, P., Teilung einer Base zwischen zwei Säuren 714; Chromate 715. — Schlösing, Th., Ammoniak im Boden 726; dasselbe 726. — Seegen, J., Zucker im Harn 730. — Stingl, Th., und Th. Morawski, Sojabohne 724. — Strecker, Erschöpfung und Bereicherung des Bodens an Stickstoff 726. — Stutzer, A., Thomasschlacken 725. — Vincent, C., Normale Propylamine 721. — Vogt, Ad., Gewinn. von Schwefel und kaustischer Magnesia 736. — Warburg, O., Bedeutung der organ. Säuren für den Lebensprozefs der Pflanzen 726. — Wimmel, Th., Verunreinigung von Natriumdicarbonat 735. — Wollny, E., Spezifisches Gewicht des Saatgutes 726; Kohlensäuregehalt des Bodens 730; Feuchtigk. des Bodens 730.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I ist soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 39. **Chemisches** 29. Septemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

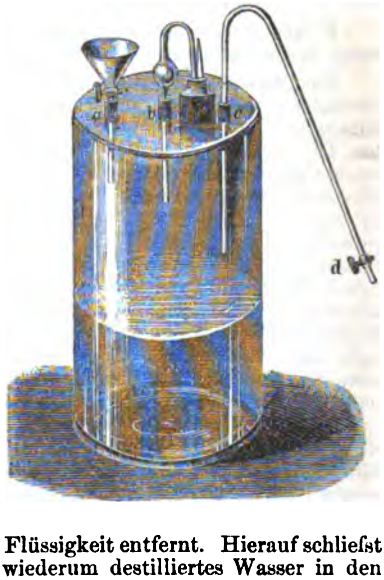
für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

7. Analytische Chemie.

Ad. Jolles, *Apparat zum Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen bei möglichstem Abschlusse der Kohlensäure der Luft.* Auf einen Cylinder von beliebigen Dimensionen legt man eine fein geschliffene Glasplatte, welche, sorgfältig eingefettet, den Cylinder möglichst luftdicht schliefst. Diese Glasplatte besitzt drei Öffnungen, die in nebenstehender Figur mit *a*, *b*, *c* bezeichnet sind, und durch welche drei durchlöcherte, luftdicht anschliefsende Gummipfropfen gehen. Der Pfropfen in der Öffnung *a* dient zur Aufnahme eines mit einem Hahne versehenen Trichters; durch die Öffnung *b* geht ein gebogenes Rohr, von welchem das eine Ende in den Cylinder hineinragt, während das andere Ende in ein mit Kalihydratstücken gefülltes Gefäfs geht, welches so beschaffen ist, dafs alle Luft, welche in den Cylinder gelangen soll, das Kalihydrat bestreichen mufs. Durch die Öffnung *c* geht ein mit einem Hahne (*d*) versehenes Heberrohr, welches ohne jedwede Störung herauf- und herabgeschoben werden kann.



Die Operation des Auswaschens des gefällten Niederschlages ist nun sehr einfach. Man bringt die Substanzen, welche die Entstehung des Niederschlages zur Folge haben, in den Cylinder und setzt schnell und vorsichtig den oben beschriebenen Deckel auf. Dann giebt man durch den Trichter bei *a* destilliertes Wasser in den Cylinder und schliefst hierauf den Hahn. Nachdem sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, wird das Heberrohr bis zur etwaigen Höhe des Niederschlages heruntergelassen und die überstehende Flüssigkeit entfernt. Hierauf schliefst man den Hahn bei *d* und giebt durch den Trichter wiederum destilliertes Wasser in den Cylinder. Diese Manipulation kann ohne störenden Einflufs der Kohlensäure der Luft so oft wiederholt werden, bis eine Probe der überstehenden Flüssigkeit die gewünschte Reaktion zeigt. Bei etwaigem Auswaschen eines Niederschlages mit heifsem Wasser können die sich oberhalb des Cylinders kondensierenden Dämpfe sich in der angebrachten Glaskugel ablagern, ohne in das mit Kalihydratstücken gefüllte Gefäfs zu gelangen.

Besitzt nun der Niederschlag die erforderliche Reinheit, dann wird derselbe von den gröfsten Mengen des mechanisch beigemengten Wassers durch die folgende Operation befreit:

Das Ende des in den Cylinder ragenden Teiles des Heberrohres wird durch einen

Gummipfropfen mit einem passenden Thoncylinder von der etwaigen Höhe des Niederschlages zusammengebracht. Den anderen Teil des Heberrohres verbindet man möglichst dicht mit der einen Öffnung einer WOULFF'schen Flasche, während die andere Öffnung mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht wird. Nach etwa $1^1/_2$ stündigem Saugen füllt sich die WOULFF'sche Flasche mit dem dem Niederschlage beigemengten Wasser, wobei der Niederschlag sich zu einem Klumpen zusammenballt und leicht in den Exsikkator gebracht werden kann.

Vf. hat mittels dieses Apparates verschiedene Präparate, die besonders im feuchten Zustande eine bedeutende Affinität zur Kohlensäure besitzen, dargestellt, und doch hat die Analyse nur äufserst geringe Spuren von Kohlensäure ergeben. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 369—71.)

E. Bosetti, *Über Lakmoid als Indikator.* Um das von TRAUB (**85.** 279. 830) empfohlene Lakmoid als Indikator möglichst empfindlich zu machen und von anderen, wie es scheint bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Resorcin mit entstehenden Farbstoffen, welche die Schärfe des Überganges von Rot in Blau beeinträchtigen, möglichst zu befreien, verfährt man in der Weise, dafs man den nach TRAUB'scher Vorschrift dargestellten Farbstoff nochmals in Wasser löst, mit Salzsäure wieder ausfällt, abfiltriert, auswäscht, im Wasserbade trocknet, in Alkohol löst und letzteren verdunstet. Hat man diese Operation drei- bis viermal wiederholt, so ist keine Zunahme der Empfindlichkeit des Farbstoffes mehr zu bemerken. Bei Verwendung des Lakmoids als Indikator verfährt man am besten so, dafs man einen Überschufs von Säure hinzusetzt und nun mit Alkali bis zum reinen Blau zurückmifst; man erhält jedoch nur bei Tageslicht den gewünschten scharfen Übergang, Bestimmungen bei Gaslicht geraten nicht. (Chem. techn. Anz. 1886. 630; SCHEIBL. N. Z. **17.** 92.)

H. Landolt, *Natriumlampe für Polarisationsapparate.* Die geringen Differenzen in den Ablesungen, welche beim Gebrauche der jetzigen vervollkommneten Halbschatten-Polarisationsapparate auftreten, rühren zum überwiegenden Teile nur davon her, dafs die als Lichtquelle dienenden Natriumlampen in ihren verschiedenen Teilen eine nicht gleichmäfsige Helligkeit besitzen.

Folgende Einrichtung bewährt sich sowohl in bezug auf Konstanz der Flammenfärbung, sowie auf Intensität und auf lange Dauer des Lichtes.

Ein MUENCKE'scher Brenner (BUNSEN'scher Brenner mit aufgesetztem, kegelförmigem Drahtnetze und so starker Luftzuführung, dafs der innere dunkle Kegel der Flamme verschwindet), ist auf ein eisernes Stativ gestellt, dessen Stange einen viereckig gestalteten, aus Eisenblech hergestellten Schornstein trägt. Die vordere Seite desselben besitzt eine runde Öffnung, vor welcher sich ein mit drei Löchern von 20, 15 und 10 mm Durchmesser versehener Messingschieber leicht bewegen läfst. Der cylindrische Kamin der Gaslampe ist mit vier Kerben versehen, auf welchen sich zwei Platindrähte befinden, von welch letzteren jeder in der Mitte einen Cylinder trägt. Dieser wird durch Aufrollen eines Stückes Platindrahtnetzes von 35 mm Länge und Breite hergestellt. Die Maschen werden durch Einlegen in ein rinnenförmiges, gebogenes Stück Platinblech, auf welchem vorher Kochsalz geschmolzen wurde, mit diesem Salze imprägniert. Wird der Kamin des MUENCKE'schen Brenners so gehoben, dafs die mit Kochsalz getränkten Cylinder sich nahe über dem Drahtnetzkegel des letzteren befinden, so findet auf der Vorder- und Rückseite der Flamme eine intensive Färbung statt. Das durch die so klein wie möglich gewählte Öffnung des Schiebers im Schornsteine austretende Lichtbündel giebt im Polarisationsapparate ein homogen erleuchtetes Feld. Infolge der hohen Temperatur, welche die Flamme des betreffenden Brenners besitzt, enthält jedoch das Licht eine erhebliche Menge blauer Strahlen, so dafs dasselbe mit Hilfe von Kaliumdichromat davon befreit werden mufs. Die Flammenfärbung hält $1-1^1/_4$ Stunden an, während welcher Zeit 0,6 bis 0,7 g Kochsalz verdampfen. (Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. 390; SCHEIBL. N. Z. **17.** 92--93.)

Th. Schlösing, *Über die Bestimmung des Ammoniaks mit Magnesia.* (C. r. **103.** 227—30. [26.*] Juli.)

Emil Lesser, *Über einige Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Arsens, des Antimons und des Zinns.* I. Methode von CLARKE. CLARKE (**71.** 164. 720) basierte auf die Beobachtung hin, dafs frisch gefälltes und noch feuchtes Schwefelzinn durch Kochen mit Oxalsäure vollständig gelöst wird, während die Arsen- und die Antimonsulfurete beim Kochen mit Oxalsäure zwar etwas angegriffen werden, die Gegenwart der letzteren Säure jedoch nicht die Fällung des Arsens und Antimons verhindern, eine Trennungsmethode dieser drei Elemente. Um den Wert dieser Methode zu prüfen, wurden zunächst die Schwefelverbindungen einzeln mit dem Reagens behandelt und hierbei gleichzeitig die in

der Abhandlung beschriebenen Bestimmungsmethoden der drei Elemente einer Prüfung unterworfen.

Wie Vorversuche lehrten, sind ungefähr 35—40 g Oxalsäure auf je 1 g Zinn erforderlich, damit das letztere nicht durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Die Prüfung der von CLARKE vorgeschlagenen Fällungsmethode des Zinns ergab, daſs dieselbe gut verwertet ist. Auch zeigte es sich, daſs eine verhältnismäſsig groſse Menge Oxalsäure ohne Einfluſs auf die Fällung des Arsens und Antimons durch Schwefelwasserstoff ist. Das Arsen läſst sich gut als pyroarsensaure Magnesia bestimmen, wenngleich das Überführen der arsensauren Ammoniakmagnesia in die pyroarsensaure Magnesia viel Zeit und Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt.

Werden bestimmte Mengen von Zinn- und Arsenlösungen zusammengebracht und zu den erhaltenen Lösungen die erforderliche Menge Oxalsäure, welche bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff alles Zinn gelöst halten kann, zugefügt und die heiſsen Lösungen mit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Arsens behandelt, wird darauf das niedergefallene Arsensulfuret in Schwefelammonium gelöst und durch die mit Oxalsäure versetzte und erwärmte Auflösung wieder Schwefelwasserstoff geleitet, so wird das Arsensulfid völlig frei von Schwefelzinn erhalten. Die beiden, das Zinn enthaltenden Lösungen ergeben nach der Konzentration nach der CLARKE'schen Methode behandelt, quantitativ den Zinngehalt, selbst wenn eine im Verhältnis zu dem Zinn dreimal so groſse Menge Arsen vorhanden ist, wird das Zinn von dem Arsen quantitativ mittels der Oxalsäure getrennt. Das Arsen reiſst zwar Spuren von Zinn mit nieder, jedoch lassen sich dieselben durch die vorhin angegebene Operation wieder in Lösung bringen.

Die Versuche der Trennung von Zinn und Antimon durch Oxalsäure wurden in derselben Weise, wie die vorhergehenden angestellt und zeigten, daſs auch hier eine quantitative Trennung bewerkstelligt werden kann, selbst wenn die Menge des Zinns zu der des Antimons bedeutend gröſser ist. Andererseits wird die vollkommene Trennung der beiden Metalle nicht gehindert, wenn das Antimon in gröſserer Menge vorhanden ist, als das Zinn. Die in beiden Fällen (sei die Menge des Zinns gröſser, als die des Antimons, und umgekehrt) mit dem Antimonsulfid niedergeschlagenen Teile des Zinns können durch nochmaliges Behandeln des Niederschlages mit Oxalsäure und Schwefelwasserstoff ebenfalls in Lösung gebracht werden.

Um mit Hilfe der Oxalsäure Arsen, Antimon und Zinn voneinander mit Erfolg zu trennen, hat man folgende Kautelen zu beobachten:

1. Man neutralisiert die in der Lösung der drei Metalle enthaltene freie Säure so weit als möglich; denn einerseits wird durch die Gegenwart von viel freier Säure das Antimon unvollkommen gefällt, andererseits aber auch die Oxalsäure zerlegt, so daſs also das Zinn nicht vollständig in Lösung bleibt. 2. Man setzt zu der Lösung soviel Oxalsäure, daſs auf je 1 g Zinn ungefähr 35—40 g der Säure kommen. Um den ungefähren Gehalt von Zinn zu erfahren, fällt man mit Schwefelwasserstoff die drei Metalle aus einer Probe und oxydiert die erhaltenen Schwefelmetalle mit Salpetersäure; das ausgeschiedene Zinn- und Antimonoxyd filtriert man von der Lösung der Arsensäure ab und glüht beide in einem vorher gewogenen Tiegel. Auf diese Weise erhält man den ungefähren Gehalt von Zinn, nach dem sich der Zusatz der Oxalsäure richtet. 3. Man behandelt den Niederschlag von Arsen- und Antimonsulfid noch einmal mit Oxalsäure und Schwefelwasserstoff. Letztere beiden Sulfide trennt man durch Auflösung in Schwefelammonium, Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Hinzufügen von Weinsäure und Ammoniak im Überschusse.

Aus dieser Lösung fällt man mit Magnesiamischung das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat. Der Niederschlag wird zur Entfernung der mit niedergefallenen basisch weinsauren Magnesia in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Magnesiamischung versetzt und mit Ammoniak die arsensaure Ammoniakmagnesia wieder abgeschieden; letztere wird in Magnesiumarseniat durch Glühen übergeführt und in dieser das Arsen als arsenige Säure bestimmt. Das Antimon wird als Schwefelantimon gefällt, in Antimontetroxyd durch Glühen umgewandelt und als solches gewogen. Die Zusammensetzung des bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Schwefelzinn entstandenen Salzes ergab sich zu $6SnO_2 . C_2O_3 + 8aq$.

II. Methode von VOHL. VOHL (LIEB. Ann. **96**. 240) gründete auf das verschiedene Verhalten des Natriumhyposulfits zu den sauren Lösungen von Arsen, Antimon und Zinn eine Trennungsmethode. Zur vollkommenen Ausfällung des Arsens sind nun, wie des Vf's. Beobachtungen erweisen, sowohl Salzsäure, als auch Natriumhyposulfit im Überschusse erforderlich. Zwar ist auch zur quantitativen Fällung des Antimons ein Überschuſs des Hyposulfits notwendig, jedoch muſs ein solcher von Salzsäure vermieden werden. Aus einer zu wenig sauren Zinnlösung fiel durch Natriumhyposulfit beim Sieden ein Niederschlag, der reichlich Zinn enthielt; war dagegen die Zinnlösung stark sauer, so

brachte selbst ein großer Überschuß des Hyposulfits keine Fällung des Zinns hervor, der entstandene Niederschlag erwies sich als Schwefel.

Eine gute Trennung des Zinns vom Arsen läßt sich durch genanntes Reagens selbst dann bewirken, wenn in einer Lösung die Menge des Arsens viermal so groß ist, wie diejenige des Zinns, und umgekehrt. Dagegen ist die Trennungsmethode für Zinn und Antimon nicht genau, es sei denn, daß durch Zufall der richtige Gehalt an Salzsäure angewendet wird.

III. Methode von PH. DE CLERMONT und J. FROMMEL (**78**. 353. 657. 690). Das Verfahren basiert darauf, daß durch kochendes Wasser die Sulfide unter Schwefelwasserstoffentwicklung in die Oxyde übergeführt werden, von denen das Arsenoxyd löslich, das Antimon- und Zinnoxyd unlöslich ist. Dagegen beweisen die Versuche des Vf's., daß zwar das Arsensulfid durch kochendes Wasser vollkommen zerlegt wird, weshalb es nicht ratsam ist, bei quantitativen Analysen das Arsensulfid mit warmem Wasser auszuwaschen, daß aber bei der nämlichen Behandlung des Antimon- und Zinnsulfids Antimon und Zinn in Lösung gehen, mithin eine scharfe Trennung dieser drei Sulfide nicht möglich ist. Dadurch wird die Methode absolut wertlos. Sollten sich dagegen die Angaben von CLERMONT und FROMMEL bestätigen, daß die Schwefelverbindungen des Kupfers, Wismuts und des Quecksilbers von siedendem Wasser nicht zerlegt werden, so würde auf diese Weise eine äußerst bequeme Trennung der drei genannten Verbindungen vom Arsen möglich sein.

IV. *Trennung von Arsen und Antimon durch konzentrierte Salzsäure.* Das Verfahren ist von FINKENER (Handb. der anal. Chem. II. 423), STROHMEYER (Arch. Pharm. **139**. 204) und RUMP (Pharm. Centralh. **10**. 265) angewendet worden. Es zeigt sich jedoch auch hier, daß eine scharfe Trennung der beiden Metalle nicht zu stande kommt. Leitet man durch die zu untersuchende Lösung längere Zeit (30—35 Stunden) Schwefelwasserstoff, so wird zwar alles Arsen ausgefällt, jedoch auch Antimon scheidet sich mit demselben aus. Umgekehrt bleibt aber Arsen mit dem Antimon zusammen in Lösung, wenn dieselbe nicht durch lange Zeit fortgesetztes Einleiten stark mit Schwefelwasserstoff übersättigt ist.

V. *Bestimmung des Antimons als Antimontrisulfid.* Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, daß man das gefällte Schwefelantimon zuerst mit Wasser und dann mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, um den mitgefällten Schwefel so viel wie möglich aus dem Niederschlage zu entfernen. Mit Hilfe der Spritzflasche bringt man das Schwefelantimon in einen tarierten Tiegel, in den man auch die am Filter noch haftenden Teile des Niederschlages durch Auflösen in Schwefelammonium überführte. Der Tiegel mit Inhalt wird mit aufgelegtem Deckel in einem Luftbade bei 200—230° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dazu waren neun Stunden notwendig. Die Methode ergab sehr befriedigende Resultate. (Inaug.-Dissert. 5. Aug. 1886. Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.)

Ad. Carnot, *Über die Trennung des Antimons von Zinn.* (C. r. **103**. 258—261. [26.*] Juli.)

Berthelot und **André**, *Über die Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen und über die Bestimmung desselben.* Die Versuche zeigen die Schwierigkeit und Langsamkeit, mit welcher das Ammoniak aus Doppelsalzen ausgetrieben wurde, und liefern den Beweis, daß die Magnesia, und in gewissen Fällen auch der Kalk, das Ammoniak sowohl in der Kälte, als auch bei 100° nach mehrstündigem Kochen nicht vollständig austreiben kann. Zu den Versuchen diente Ammonium- und Magnesiumphosphat, Chlorammonium, Ammoniummagnesiumchlorid und Ammoniumzinkchlorid. (C. r. **103**. 188 bis 189. [19.*] Juli.)

Wilh. Strohmeyer jun., *Über maßanalytische Bestimmung des Eisens in Ferrum oxydatum saccharatum solubile und in Ferrum carbonicum saccharatum.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 542—46.)

S. Bein, *Über die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Zinks.* (Rep. anal. Chem. **6**. 275—83.)

E. Langbein, *Zur Nickelanalyse.* Häufig bilden gegossene oder gewalzte Nickelplatten (Anoden) den Gegenstand einer Analyse, und es wird der Nickelgehalt derselben sehr oft von verschiedenen Analytikern verschieden gefunden, sobald als die Anoden manganhaltig sind. Der Manganzusatz bezweckt, das Nickel walzbarer zu machen durch Bindung des vom geschmolzenen Nickel zurückgehaltenen Sauerstoffes. Der am häufigsten eingeschlagene Gang der Analyse ist der, daß man ca. 2 g Nickel in Salpetersäure löst, die abgeschiedene Kohle und Kieselsäure durch ein gewogenes, bei 100° C. getrocknetes Filter abfiltriert und nach dem Auswaschen und Trocknen wägt, aus dem Filtrate aber nach Zusatz von 2—3 ccm Schwefelsäure das Kupfer bei 1—1,5 Volt Spannung

elektrolytisch abscheidet. Die Nickellösung wird nun behufs Verjagung der Salpetersäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und durch einige Krystalle chlorsauren Kalis werden die beim Abdampfen der Lösung etwa zugeführten und durch die Schwefelsäure in Zucker übergeführten organischen Staubteilchen, welche die vollständige Fällung des Eisens hindern würden, zerstört, worauf das überschüssige Chlor abzurauchen ist.

Nach Verdünnung der Lösung auf ungefähr 100 ccm fällt man bei Anwesenheit einer genügenden Menge Chlorammonium mit Ammon das Eisen bei Siedetemperatur, filtriert, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon aus der heifsen Lösung und wiederholt denselben Prozefs noch zum dritten Male, wonach der Niederschlag sich frei von Nickel zeigt. Das Filtrat nebst Waschwässern verdünnt man zu 500 ccm; es enthält neben dem Nickel alles Mangan. In 50 ccm, resp. 100 ccm bestimmt man nun nach Zusatz eines gröfseren Überschusses von Ammoniak das Nickel elektrolytisch bei 2—2,5 Volt Stromspannung; während sich alles Nickel metallisch und kohärent auf der Kathode abscheidet, scheidet sich an der Anode ein Teil des Mangans als Manganoxydoxydul aus.

Es ist nun die Annahme verbreitet, dafs alles Mangan sich an der Anode abscheidet, das elektrolytisch gefällte Nickel also manganfrei sei; dies ist aber nicht der Fall, sondern es scheiden sich nur je nach der Stromstärke 40—60 p. c. des anwesenden Mangans an der Anode ab, während der Rest sich neben Nickel an der Kathode metallisch abscheidet, wie man durch zahlreiche Kontrollanalysen festgestellt hat.

Um daher bei der Analyse manganhaltigen Nickels dieses auf elektrolytischem Wege frei von Mangan zu erhalten, empfiehlt es sich, die Anwendung von Salzsäure ganz zu vermeiden, damit keine chlorammoniumhaltige Lösung resultiere, welche das Manganoxydul nach der Fällung mit Ammon in Lösung bringt. Vf. hat mit bestem Erfolge den nachstehend beschriebenen Weg eingeschlagen.

Man löst das in einem schräg liegenden Kölbchen befindliche Nickel (ca. 2 g) bei mäfsiger Wärme in verdünnter Salpetersäure auf, filtriert nach entsprechender Verdünnung mit Wasser durch ein gewogenes Filter Kieselsäure und Kohle ab und elektrolysiert das Filtrat nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Schwefelsäure; der Kupferniederschlag wird mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Lösung verdampft man bis zur Verjagung der Salpetersäure und zum Auftreten schwefelsaurer Dämpfe, nachdem noch 5 ccm Schwefelsäure vorher zugesetzt worden waren. Den Inhalt der Schale verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm, erwärmt und fällt mit Ammon, läfst an einem warmen Orte 5—6 Stunden stehen und filtriert das abgeschiedene Eisen und Mangan ab. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in verdünnter, warmer Schwefelsäure, fällt nochmals mit Ammon, läfst einige Stunden absetzen, filtriert und wiederholt dies noch zum dritten Male; der Niederschlag enthält dann allerdings neben Eisen und Mangan noch Spuren von Nickel, die aber für die technische Wertbestimmung des Nickels gern übersehen werden können, da der Nickelgehalt im Niederschlage im Mittel von 5 Analysen 0,02 p. c. vom Gesamtnickelgehalte betrug. Filtrat und Waschwässer verdünnt man zu 500 ccm und bestimmt in 50 oder 100 ccm dieser manganfreien Lösung das Nickel elektrolytisch, nachdem ein entsprechender Zusatz von Chlorammonium und Ammon gemacht worden war. In der nickelfreien Lösung bestimmt man etwa vorhandene Magnesia. Zur Bestimmung des Eisens löst man den Eisenmanganniederschlag in verdünnter Salzsäure, fällt bei Anwesenheit eines Chlorammoniumüberschusses heifs mit Ammon, filtriert rasch ab, wiederholt dies noch zweimal, wäscht den manganfreien Eisenniederschlag aus, trocknet, glüht und wägt; im Filtrate kann dann Mangan nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. (Rep. anal. Chem. **6.** 423—425.)

R. Fresenius, *Trennung des Goldes und Platins von Zinn, Antimon und Arsen bei der qualitativen chemischen Analyse.* Die Methode beruht darauf, dafs sich Zinn, Antimon und Arsen als Chlorverbindungen verflüchtigen, wenn man ihre Schwefelverbindungen mit einem innigen, trocknen Gemenge von 3—5 Tln. Chlorammonium und 1 Tl. salpetersaurem Ammon erhitzt, während Schwefelgold und Schwefelplatin bei gleicher Behandlung als regulinische Metalle zurückbleiben. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 200—202.)

E. Heinricher, *Verwendbarkeit des Eau de Javelle zum Nachweise kleinster Stärkemengen.* Der Nachweis beruht auf der Resistenz der Stärkekörnchen der Javelle'schen Lauge gegenüber, welche alle plasmatischen Bestandteile zerstört. Noch auffälliger wird der Stärkegehalt, wenn man die Jodreaktion vornimmt und überdies die Stärke durch Kochen verquillt. Diese Eigenschaften, der möglichst günstige Einblick in die Gewebe, welcher durch die Zerstörung der plasmatischen Substanzen geschaffen wird, und die relativ spät erfolgende Lösung der Stärke lassen das Eau de Javelle zum Nachweise kleinster Stärkemengen geeignet erscheinen. Man läfst die zu untersuchenden Pflanzenteile in der

Javelle'schen Lauge längere Zeit liegen, kontrolliert mikroskopisch, bringt sie dann in Jodlösung oder kocht sie eventuell vorher auf. (Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. **3.** 213 bis 215. Graz.)

H. Beckurts, *Kaliumpermanganat als Reagens auf Alkaloide.* Aus einer Mitteilung von E. Giesel, dafs konzentrierte Lösungen von reinem Cocaïn. hydrochlor. auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung einen hellvioletten Niederschlag von übermangansaurem Cocaïn geben, nahm der Vf. Veranlassung, eine Anzahl anderer Alkaloide auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden die kalt gesättigten Lösungen der salzsauren Alkaloide tropfenweise mit $^1/_{10}$ Kaliumpermanganat versetzt: es trat sofort Reduktion des Kaliumpermanganates unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat in den Lösungen des salzsauren Chinins, Cinchonidins, Cinchonamins, Cinchonins, Brucins, Veratrins, Colchicins, Coniins, Nicotins, Aconitins, Physostygmins, Codeïns, Thebaïns ein.

Die Lösungen des salzsauren Hyoscyamins, Pilocarpins', Berberins, Piperins, Strychnins, Atropins färbten sich auf Zusatz des Kaliumpermanganates rot, erst allmählich trat Reduktion des letzteren ein.

Aus salzsauren Morphinlösungen scheidet Kaliumpermanganatlösung einen weifsen krystallinischen Niederschlag von Oxydimorphin ab, welches nach dem Abfiltrieren und Trocknen an seinen charakteristischen Reaktionen erkannt werden kann. Salzsaure Apomorphinlösung reduziert Kaliumpermanganatlösung sofort und färbt sich intensiv dunkelgrün.

Ein charakteristisches und dem Cocaïn ähnliches Verhalten zeigen Narceïn, Papaverin und Narcotin. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Narceïn mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so entsteht sofort ein pfirsichblütenroter Niederschlag, welcher bei Abwesenheit eines Überschusses von Kaliumpermanganat sehr beständig ist, durch diesen aber, sowie beim Erwärmen unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat zersetzt wird.

Ganz gleich verhalten sich die Lösungen des salzsauren Papaverins und die mit Salzsäure versetzte Narkotinlösung. Papaverinpermanganat und Narkotinmanganat sind jedoch weit weniger beständig, als das übermangansaure Narceïn. Die pfirsichblütenroten Niederschläge werden bald mifsfarbig und zersetzen sich schliefslich unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat.

Die zu diesen Versuchen benutzten Alkaloide waren, so weit Vf. es beurteilen konnte, rein, so dafs die auf Zusatz von Kaliumpermanganat beobachteten Erscheinungen als solche anzusehen sind, welche den Alkaloïden selbst zukommen. Es waren somit unter den bekannteren Alkaloiden nur Narceïn, Papaverin und Narkotin, welche gleich dem Cocaïn schwer lösliche, gefärbte übermangansaure Salze geben. Jedenfalls ist das Cocaïnpermanganat unter diesen das beständigste. (Pharm. Zeit. **31.** 359; Arch. Pharm. [3.] **24.** 672—73.)

Ch. Blarez und **G. Denigès**, *Über eine Reaktion zur Unterscheidung der Teerfarbstoffe von Farbstoffen vegetabilischen Ursprunges.* Blarez hat im Laufe seiner Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Metalloxyde zu Farbstoffen behufs der Unterscheidung der letzteren im allgemeinen ziemlich befriedigende Resultate erhalten, wenn er Mangansuperoxyd und Weinsäure oder Quecksilberoxyd und Essigsäure oder auch Quecksilberoxyd, Essigsäure und Zinnchlorid anwendete. Die natürlichen Weine und die mit Pflanzenfarben gefärbten Flüssigkeiten geben dabei unlösliche Lacke, welche sich von einer farblosen Flüssigkeit abfiltrieren liefsen, während bei Teerfarbstoffen stets gefärbte Filtrate erhalten wurden. Diese Reaktionen sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden, weil gewisse, zweifellos unverfälschte Weine bei dieser Behandlung noch nicht vollkommen entfärbt werden konnten.

Die besten Resultate wurden durch Anwendung von Quecksilberoxyd und Essigsäure in der Wärme erhalten.

Blarez hat nun gemeinschaftlich mit Denigès diese Reaktion methodisch studiert und empfiehlt folgendes Verfahren.

Man nehme 10 ccm des zu analysierenden Weines, setze zehn Tropfen Eisessigsäure hinzu und erwärme auf 100°; hierauf schütte man in die Flüssigkeit 0,20 g fein gepulvertes Mercuriacetat, schüttele um, kühle durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und filtriere. Alle natürlichen Weine, welche bis jetzt in dieser Weise untersucht wurden, wurden entfärbt oder gaben ein nur schwach gelblich gefärbtes Filtrat; dagegen erhielt man bei Weinen, die stark mit Teerfarben versetzt waren, immer ein gefärbtes Filtrat. War der Zusatz von Teerfarbstoffen zum Weine nur ein sehr geringer, so erschien das Filtrat zu schwach gefärbt, als dafs ein bestimmtes Urteil darauf gegründet werden könnte. Allein es giebt immer Mittel, um hierüber zu entscheiden. Man läfst das Filter abtropfen und

wäscht es mit 5—6 ccm Alkohol, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, aus. Gießt man das Filtrat mehrmals wieder zurück auf das Filter, so färbt es sich bald, natürliche Weine dagegen färben bei derselben Behandlung den Alkohol nicht.

Das Mercuriacetat ist schon zu demselben Zwecke, aber nicht in derselben Weise benutzt worden. GIRARD machte den Wein durch Zusatz von etwas Kalilösung alkalisch, mischte dann das Quecksilbersalz hinzu und filtrierte entweder sogleich oder nach Zusatz von Säure. Bei dieser Behandlung wurde in gewissen Fällen das Filtrat durch Teerfarbstoffe rosa gefärbt.

BELLIER nahm statt Kali Magnesia, erwärmte und schüttelte das Gemisch. Gegen diese beiden Methoden erheben die Vff. den Einwand, daſs viele Weine, besonders junge portugiesische, durch Kali und Magnesia grün gefärbt werden, und daſs diese grüne Verbindung mit Mercuriacetat keinen unlöslichen Lack giebt, sondern durch das Filter geht und überdies durch Säuren rosa gefärbt wird.

JAY versetzte den Wein direkt mit einer Lösung von Mercuriacetat in der Kälte und erhielt damit bessere Resultate. Allein die Farbe der Reaktion hängt in gewissen Fällen von der Säure des Weines ab, indem verschiedene sehr saure Weine, besonders amerikanischen Ursprungs, ein rosa gefärbtes Filtrat ergaben, gerade so wie die mit Sulfofuchsin gefärbten.

Folgendes sind einige mit der oben beschriebenen Methode erhaltenen Resultate.

Sulfofuchsin. Von diesem Farbstoff lassen sich in 10 ccm noch 0,002 mg, also im Liter 0,2 mg nachweisen. Das Filtrat, mit essigsaurem Kupfer behandelt, wird violett, blauviolett, blau oder bläulichgrün, je nach der Menge.

Rouge de Bordeaux oder β-naphtoldisulfonsaures Diazonaphtalin. In 10 ccm Wein werden noch 0,1 mg, also im Liter 10 mg nachgewiesen. Das Filtrat, mit essigsaurem Kupfer behandelt, wird gelb.

Fuchsin oder salzsaures Rosanilin. Spuren dieses Farbstoffes lassen sich mit der obigen Reaktion nicht unmittelbar nachweisen, aber wenn man, wie angegeben, etwas Alkohol, der mit Essigsäure versetzt ist, viermal durch das Filter laufen läſst, so wird das Filtrat noch deutlich rosa gefärbt, wenn der Wein 2 mg Farbstoff im Liter enthält.

Rocellin oder Orsellin Nr. 3. Dieser Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Diazonaphtylaminsulfonsäure auf β-Naphtol erhalten wird, läſst sich leicht direkt nachweisen, besonders durch die Färbung von essigsaurem Alkohol. Das Filtrat erscheint sehr bestimmt gefärbt, und es lassen sich auf diese Weise noch 2—3 mg Farbstoff im Liter nachweisen.

Die verschiedenen *Rosanilinsalze* verhalten sich wie Fuchsin.

Die verschiedenen roten Farbstoffe, welche von der β-Naphtoldisulfonsäure abweichen, geben ähnliche Resultate, wie das Rouge de Bordeaux; das *Orange* I, II und III von POIRRIER oder das *Tropäolin* OOO I und OOO II, sowie das *Tropäolin D* (Helianthin) geben ebenfalls rotgefärbte Filtrate. Mit *Bismarckbraun* oder *Vesuvin* erhält man ein bräunlichgelbes Filtrat, mit dem *Safranin* ein rosagefärbtes. Das *Fluorescëin* oder Resorcinphtaleïn giebt ein gelbes, schwach fluoreszierendes Filtrat; die Flüssigkeit wird durch Zusatz von überschüssigem Natriumdicarbonat rosa und stark fluoreszierend.

Das *Eosin* oder *Natriumtetrabromfluorescëin* verhält sich wie Fuchsin und läſst sich besonders mit essigsaurem Alkohol nachweisen. Direkt erkennt man noch 0,1 mg in 10 ccm. Das *Erythrosin* oder *Natriumtetrajodfluorescëin* wird mit essigsaurem Alkohol noch in Mengen von 0,2 mg in 10 ccm erkannt. Das *Anilingelb* oder *Tropäolin* OO giebt ein gelbes Filtrat, das *Anilingrün* ein grünes Filtrat. Die verschiedenen Anilinviolette und das *Anilinschwarz* geben violette Filtrate, endlich das Anilinblau oder Bleu de Lyon (Triphenylrosanilin) geben ein blaues Filtrat. (Bull. Paris **46.** 148—151.)

Georges Jacquemin, *Über das Urethan in analytischer Beziehung.* Wenn man zu Urethanlösung zuerst Quecksilberchlorid und dann Kali hinzusetzt, so entsteht ein reichlicher weiſser Niederschlag. Wird derselbe mit überschüssigem Urethan erhitzt, so löst er sich und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. Bei überschüssigem Kali verwandelt er sich in gelbes Quecksilberoxyd. Er ist in Alkohol und Äther unlöslich und wird darin auch nach längerer Berührung nicht verändert.

Fügt man der Urethanlösung zuerst Kali und dann Quecksilberchlorid im Überschuſs hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher beim Schütteln weiſs wird. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich bei gelinder Wärme in Urethan auf und giebt beim Abkühlen einen weiſsen Niederschlag. Erwärmt man längere Zeit, so bildet sich ein schwarzer Körper in nicht sehr reichlicher Menge, welcher oben aufschwimmt, und beim Abkühlen tritt eine gelbliche Trübung ein.

Das Urethan wird durch Quecksilbersalze noch aus Lösungen gefällt, welche nur 1,5 p. m. enthalten. Mit noch schwächeren Lösungen wurde folgendes Verhalten beobachtet. Einer Lösung, welche 0,00005 g Urethan in 1 ccm enthielt, setzt man etwas Kalilauge

und dann tropfenweise Quecksilberchlorid hinzu; jeder Tropfen des letzteren brachte einen gelblichen Niederschlag hervor, welcher sich löste, so lange noch Urethan vorhanden war, zuletzt aber ungelöst blieb.

Der Vf. hat sich überzeugt, dafs diese Reaktion auch zur volumetrischen Bestimmung des Urethans dienen kann. Löst man 0,10 g in 10 ccm Wasser und setzt überschüssiges Kali hinzu, so wird das Urethan durch 10 ccm einer titrierten Lösung vollständig gefällt, welche 30,44 g Quecksilberchlorid in 1 l enthält. Die Grenze der Reaktion ist durch das Auftreten eines bleibenden gelben Niederschlages von Quecksilberoxyd markiert.

Mercurinitrat und -acetat wirken gegen Urethan in alkalischer Lösung ebenso wie das Chlorid; diese beiden Salze, welche den Harnstoff direkt und Urethan nur nach Zusatz von Kali fällen, sind demnach geeignet, die beiden Verbindungen zu unterscheiden. Das Mercuronitrat giebt unter ähnlichen Umständen einen schwarzen Niederschlag.

Nachweis des Urethans im Harn. Um diesen Nachweis zu bewirken, mufs der Harn eine vorgängige Behandlung erfahren. Normaler Harn giebt selbst in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit dem Reagens einen weifsen Niederschlag, welcher aber beim Kochen schwarz wird. Man mufs demnach das Urethan, welches sich im Harn eines Kranken befinden könnte, zuvor extrahieren. Dies geschieht mit Äther: man mufs wenigstens 300 mal damit schütteln und nach dem Dekantieren mehrmals mit Wasser waschen. Der Rückstand von der Verdampfung des Äthers wird in sehr wenig Wasser gelöst und, wie oben beschrieben wurde, behandelt. Bedient man sich einer titrierten Lösung von Mercurichlorid, so kann man den Urethangehalt des Harns quantitativ bestimmen. Die Versuche wurden mit Harn, dem eine bestimmte Menge Urethan zugesetzt ist, ausgeführt. Normaler Harn allein giebt beim Schütteln mit Äther, Abdampfen etc. die Reaktion nicht.

Kann aber das Urethan in Berührung mit den alkalischen Flüssigkeiten des Organismus bestehen?

Man weifs, dafs es beim Sieden durch Kali zersetzt wird. Der Vf. hat gefunden, dafs die Zersetzung in der Kälte langsam und bei 30° rascher vor sich geht. In diesem Falle beobachtet man die Entwicklung von Ammoniak schon nach einer Viertelstunde. Es kann sich Harnstoff bilden, welcher seinerseits weiter zersetzt wird.

Die Endresultate der Zersetzung sind Kaliumcarbonat, Ammoniak und Alkohol, welcher durch Umwandlung in Essigäther charakterisiert wurde. In bezug auf letzteren Punkt hat der Vf. beobachtet, dafs das Urethan sich durch Zusatz von trockenem Kaliumcarbonat aus seiner wässerigen Lösung in Form einer öligen Schicht abscheidet, welche nach dem Isolieren krystallisiert. Über das Verhalten des Urethans zu Eiweifskörpern teilt der Vf. mit, dafs Albumin und Eigelb beim Erwärmen mit Urethan auf 30° dasselbe zersetzen, ebenso wie eine wässerige Kalilösung. Die Ammoniakentwicklung ist ungleich langsamer, und erst nach längerer Einwirkung findet man weder Harnstoff noch Urethan. (C. r. **103**. 205—207. [19.*] Juli; Journ. Pharm. Chem. [5] **14**. 177—83.)

Snow, *Prüfung des Pankreatins.* Eine gröfsere Anzahl verschiedener Handelssorten des Pankreatins hat Vf. untersucht. Es wurde sowohl der Diastasewert auf Stärke, als auch auf Milch, und schliefslich die emulgierende Kraft bestimmt. Der Diastasewert wurde in der Weise gefunden, dafs zu einer bestimmten, in Wasser gelösten Menge des Pankreatins Stärkelösung in kleinen Mengen gegeben und bei 40° C. einige Minuten digeriert wurde; der Punkt, an welchem die Stärke sich nicht mehr zersetzte, wurde durch Jodlösung bestimmt. Die Zahlen, welche Vf. für 13 verschiedene Sorten von Pankreatin fand, differieren aufserordentlich; 1 ccm einer Mischung von einem Teil Pankreatin mit 100 Tln. Wasser führte in Glykose über die nachstehend angegebene Anzahl von Kubikzentimetern volumetrischer Stärkelösung (U. St. Ph.): 19; 14; 5; 4; 1; 1; 4; 2,2; 3,5; 0,5; 0,5; 0,75; 0,5. In gleicher Weise wurde der fermentive Wert auf Milch bestimmt, und es wurden in derselben Reihenfolge folgende Werte gefunden: 29; 39; 1; 5; 4,5; 0; 1; 0,5; 0,5; 0,5; 0,5; 0,5; 2,5 ccm Milch. Die Prüfung auf die emulgierende Kraft ergab, in welcher Weise sie auch ausgeführt wurde, kein Resultat, so dafs Vf. dieselbe überhaupt für wertlos erklärt. (New Idea; Arch. Pharm. [3] **24**. 635.)

H. Weigmann, *Zur chemischen Untersuchung des Pfeffers.* (Rep. anal. Chem. **6**. 399—402.)

H. Weigmann, *Unterscheidung des Weinessigs von Essigsprit.* Auf der vierten Versammlung bayerischer Nahrungsmittelchemiker zu Nürnberg wurde in einer Diskussion über Weinessig von mehreren Herren darauf hingewiesen, dafs Weinessig sich durch die dem Weine eigentümlichen Bestandteile von anderem, namentlich Spritessig, unterscheiden lassen müsse. Um für die Richtigkeit dieser Ansicht einen Beleg zu liefern, teilt Vf. nachfolgende Analysen mit.

	Essigsprit	Echter Weinessig	Weinessig aus Essigsprit+20 p. c. Wein hergestellt
Spezifisches Gewicht	1,0177	1,0143	1,0107
Gesamtsäure (Essigsäure)	11,76 p. c.	8,05 p. c.	7,02 p. c.
Essigsäure (durch Destillation best.	11,76 Volumproz. 11,55 Gewproz.	7,88 Volumproz. 7,79 Gewproz.	6,90 Volumproz. 6,83 Gewproz.
Nichtflüssige Säure = Weinsäure	Spur	0,216 p. c.	0,145 p. c.
Alkohol	0,63 Gewproz.	1,19 Gewproz.	1,69 Gewproz.
Extrakt	0,301 Volumproz.	0,875 Volumproz.	0,654 Volumproz.
Asche	0,033 „	0,121 „	0,089 „
Darin: Phosphorsäure	Spur	0,013 „	0,008 „
Weinstein	—	0,058 „	0,029 „
Freie Weinsäure	—	0,006 „	0,002 „
Glycerin	0,011 p. c.	0,147 „	0,087 „

Weinessig läſst sich also wohl als solcher an den Bestandteilen des Weines, wie Alkohol, Weinstein, Weinsäure und Glycerin, sowie durch höheren Extrakt- und Aschengehalt von Essigsprit und somit auch von dem weniger konzentrierten Spritessig unterscheiden, selbst dann, wenn dieser Weinessig und Essigsprit durch Zusatz von Wein hergestellt ist.

Was die Zusammensetzung des angeführten „echten Weinessigs" betrifft, so möchte Vf. auf Grund der Berechnung des im Essiggut ursprünglich enthaltenen Weingeistes, der 7,53 Volumproz. betragen müſste, und des Verhältnisses dieses Weingeistgehaltes zu dem Extrakt, Aschen- und Glyceringehalt schlieſsen, daſs derselbe wohl auch nicht echt, sondern ebenfalls mit Essigsprit verschnitten oder wenigstens durch Zusatz von Alkohol zum Wein hergestellter Essig sein möchte. Es werden sich also bei echtem Weinessig die Zahlen für Extrakt, Asche, Phosphorsäure und Glycerin noch höher stellen müssen. (Rep. anal. Chem. **6.** 402—403.)

G. Vulpius, *Zur Milchzuckerprüfung.* Nach der Vorschrift der deutschen Pharmakopöe, zweite Ausgabe, soll in einer heiſsen Mischung von 4 g Bleiessig und 2 g Ammoniak durch 0,2 g Milchzucker ein rein weiſser Niederschlag hervorgerufen werden. Da es öfters vorkam, daſs ein allen anderen pharmakopöischen Prüfungsmethoden gegenüber, probehaltiger Milchzucker gerade der obigen nicht so recht genügen wollte, so hat der Vf. eine gröſsere Anzahl von Milchzuckerproben auf ihr Verhalten bei dieser Prüfungsweise untersucht, wobei Ergebnisse zutage kamen, welche für die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der betreffenden Probe kein günstiges Zeugnis ablegten. Es dürfte unter solchen Umständen im Interesse der Sache liegen, die Bleiacetatprobe des Milchzuckers fallen zu lassen und dieselbe etwa durch die nachfolgende Bestimmung zu ersetzen, welche gleichzeitig auch die Prüfung auf Rohrzucker mittels Schwefelsäure entbehrlich machen würde, die ja, weil auf der Beurteilung einer Färbungsintensität fuſsend, ohnehin ihre Schattenseite hat. Man könnte also ungefähr sagen: „10 g 60 prozentiger Weingeist (offizieller Spiritus dilutus), eine halbe Stunde lang unter zeitweiligem Umschütteln mit 1 g Milchzucker in Berührung gelassen, müssen ein Filtrat liefern, welches sich weder beim Vermischen mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohol trüben, noch beim Verdunsten auf dem Wasserbade mehr als 0,03 g Rückstand hinterlassen darf."

Hierbei wird nicht nur festgestellt, ob der Milchzucker von fremden Zuckerarten, sowie von Dextrin frei ist, sondern gleichzeitig ein Maſsstab für die ungefähre Gröſse dieser Zusätze gewonnen.

Die Thatsache, daſs keine der von dem Vf. untersuchten Milchzuckerarten eine Verfälschung aufgewiesen hat, darf nicht zu der willkürlichen Annahme verleiten, daſs eine solche überhaupt nicht vorkommt. (Arch. Pharm. [3] **24.** 299—304.)

Uffelmann, *Über den Nachweis des Fuselöls in Spirituosen.* Man soll das Fuselöl mittels Chloroform oder Äther ausschütteln und den Rückstand mit Diamidobenzolpulver prüfen; Gelbfärbung zeigt Fuselöl an, und zwar wird diese Reaktion zum gröſsten Teile durch die Anwesenheit von Furfurol bedingt. Ein anderes Mittel, um Fuselöl zu entdecken, ist eine durch Salzsäure grüngefärbte, frisch bereitete Methylviolettlösung, welche mit dem Rückstande der Chloroform- oder Ätherausschüttelung eine rötlichblaue Färbung erzeugt. Zum Nachweise kann auch die Chromprobe verwendet werden. Zum Rückstande des ätherischen Extraktes setzt man einen oder zwei Tropfen Wasser und fährt unmittelbar darauf mit einem in Brom getauchten Glasstabe über die Flüssigkeit langsam

hin. War Fuselöl vorhanden, so färben sich die nunmehr isolierten und auf dem Wasser schwimmenden Tropfen desselben intensiv gelb, das Wasser aber nur ganz mattgelb. Die gelbe Farbe mufs längere Zeit vorhalten.

Schliefslich erwähnt Vf. noch einige Modifikationen, welche er bei der schon früher beschriebenen spektroskopischen Probe (**84.** 426) angebracht hat.

Von den angeführten Methoden soll die Methylviolettprobe die wertvollste sein, weil das Zustandekommen der betreffenden Reaktion weder durch Furfurol, noch durch ätherische Öle beeinträchtigt wird. Dieselbe läfst sich auch zur annähernden quantitativen Bestimmung verwerten. (Arch. f. Hygieine **4.** 229—40. Rostock.)

Georg Hoppe-Seyler, *Zur Unterscheidung der Chrysophansäure von dem Santoninfarbstoff im Harn.* Setzt man zu einem nach Eingabe von etwas Santonin gelassenen Harn Natronlauge und schüttelt ihn dann mit etwas Amylalkohol, so nimmt der letztere den roten Farbstoff vollständig auf, so dafs der Harn sich ganz entfärbt, während in einem nach Rheum- oder Sennaeinfuhr gelassenen Harn nach Zusatz eines Alkalis und Ausschütteln mit Amylalkohol der rote Farbstoff nicht oder nur in ganz geringer Menge in den Amylalkohol geht. Mit letzterem kann man aus saurem Senna- oder Rheumharn die Chrysophansäure ausziehen. Frischer Harn, der den Santoninfarbstoff enthält, giebt angesäuert an Amylalkohol keinen gelben Farbstoff ab. Die Rotfärbung des Santoninharns nach Zusatz von Alkali wird durch den Sauerstoffzutritt der Luft in Gelb umgewandelt. Auch unterscheiden sich beide Farbstoffe spektroskopisch. (Berlin. Med. Wochenschr. **23.** 436—37.)

G. Vulpius, *Zur Thalleiochinreaktion.* Zur Ausführung dieser Reaktion, deren man sich in der Regel zur Konstatierung der Identität von Chininsalzen bedient, schlägt der Vf. in Ermangelung von starkem Chlorwasser folgendes von Mylius (S. 602) erwähnte Verfahren vor.

Man bringt in ein trockenes, etwa 25 ccm haltendes Reagensglas 0,02 g Kaliumchlorat und dazu vier Tropfen offizineller Salzsäure, erwärmt nun die mit zwei Tropfen Wasser verdünnte Mischung im Wasserbad oder über der Flamme, bis die Gelbfärbung der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt, und die Gasentwicklung in derselben sichtlich aufgehört hat, wozu nur einige Sekunden erforderlich sind, läfst nun 5 ccm kaltes Wasser zufliefsen und schüttelt tüchtig um, wodurch das den Reagiercylinder füllende Chlorgas absorbiert wird, und man ex tempore sich eine starke Chlorlösung bereitet hat. In diese wirft man 0,01 g des betreffenden Chininsalzes, schüttelt gut durch, verdünnt mit weiteren 5 ccm Wasser und giefst jetzt 1 ccm Ammonlösung oben auf, wo dann sofort und ausnahmslos die tiefgrüne Färbung entsteht und sich allmählich nach dem Boden des Cylinders hin verbreitet. (Pharm. Centralh. **27.** 280.)

8. Technische Chemie.

Ch. Blarez, *Acidimetrische Bestimmung der schwefligen Säure.* Die schweflige Säure ist zweibasisch. Nach ihrer Einwirkung auf Farbstoffe kann sie einmal als starke Säure und dann als mittelstarke Säure betrachtet werden. Der Vf. macht zuerst Mitteilungen über die Neutralisation verdünnter Lösungen durch ein Alkali bei Gegenwart verschiedener Farbstoffe. Die saure Lösung war frisch bereitet und verdünnt; folgende Farbstoffe dienten als Indikatoren: Cochenille, Helianthin, Sulfofuchsin, Lackmus, Phenolphtaleïn und Poirrierblau C4B. Das Titrieren wurde bis zum Farbenwechsel fortgesetzt. Man benutzt Säurelösungen von verschiedener Bereitung, welche in der folgenden Tabelle mit A und B bezeichnet sind.

Indikator	Mit Natron		Mit Kalk		Mit Baryt		Mit Ammoniak	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Cochenille	100,5	118	196	240	Farbenübergang nicht scharf		32,5	127
Helianthin	99,75	118	195	238	desgl.		32,5	127
Sulfofuchsin	102	120	196,5	242	111	—	35	129
Lackmus	Allmähl. Farbenüberg.		—	—	—	—	—	—
Phenolphtaleïn	199,35	236	390	482	201	—	65	268
Poirrierblau C4B	Entfärbung		—	—	—	—	—	—

Aus dieser Tabelle folgt:

1. Die schweflige Säure verhält sich gegen die verschiedenen acidimetrischen Indikatoren verschieden. Sie scheint mit Phenolphtaleïn eine doppelt so grofse Basizität zu besitzen, als bei Anwendung von Cochenille, Helianthin und Sulfofuchsin.

2. Das Sulfofuchsin zeigt die partielle Neutralisierung der schwefligen Säure nur an, sobald die Neutralisation der ersten Hälfte etwas überschritten ist. Lackmus, Poirrierblau, C4B, Barytwasser und Ammoniak geben keine guten Resultate.

Acidimetrische Bestimmung der schwefligen Säure. Jeder Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalkalilauge entspricht 0,0032 g SO_2, wenn man Phenolphtaleïn benutzt; oder 0,0064 g SO_2, wenn man Cochenille oder Helianthin anwendet. Folgendes sind die Resultate von drei Versuchsreihen. Die Zahlen geben die Gewichtsmengen SO_2 in einem Liter an.

		I.	II.	III.
		g	g	g
Titrieren durch Jod		3,840	9,884	4,000
Acidimetrische Bestimmung mit	Phenolphtaleïn	3,776	9,824	4,000
	Cochenille	3,792	9,788	4,000
	Helianthin	3,795	9,737	4,000

Hiernach läfst sich die schweflige Säure acidimetrisch hinreichend genau bestimmen.

Acidimetrische Bestimmung bei Gegenwart von freien Säuren. Diese Bestimmung ist nur dann möglich, wenn die zugleich vorhandene ein- oder zweibasische Säure stark genug ist, um mit Cochenille oder mit Helianthin titriert werden zu können; in diesem Falle macht man zwei Bestimmungen. Die eine mit Cochenille oder Helianthin, die andere mit Phenolphtaleïn. Die Differenz, ausgedrückt in Kubikzentimetern $^1/_{10}$ Normalalkalilauge, multipliziert mit 0,0064 entspricht dem Gewichte der wasserfreien schwefligen Säure in der untersuchten Lösung. Dieses Verfahren wurde bereits von Joly bei der Bestimmung von Phosphorsäure angewendet. Der Vf. hat die Brauchbarkeit desselben bei Gegenwart von Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure dargethan. In allen Fällen wurden befriedigende Resultate erhalten.

Anwendung auf die Untersuchung der Sulfite. Die sauren Sulfite mit überschüssiger Säure erscheinen gegen Cochenille und Helianthin sauer; man kann mittels dieser Indikatoren durch titrierte Alkalilösung einen Überschufs der schwefligen Säure bestimmen.

Die sauren Sulfite selbst sind gegen Cochenille und Helianthin neutral; gegen Phenolphtaleïn erscheinen sie sauer und absorbieren, bevor die Rosafärbung eintritt, genau so viel Alkali, als sie bereits enthalten.

Die neutralen Sulfite sind gegen Cochenille und Helianthin alkalisch, gegen Phenolphtaleïn aber neutral; sie werden durch Zusatz von so viel schwefliger Säure, als sie bereits enthalten, sauer. Man kann sie auf diese Weise titrieren; allein anstatt schweflige Säure anzuwenden, ist es besser, $^1/_{10}$ Normalsalzsäurelösung zu benutzen. Man giebt von letzterem einen geringen Überschufs, indem man Cochenille oder Helianthin anwendet, und gelangt zum Farbenwechsel mit einer $^1/_{10}$ Normalkalilösung zurück.

Hat man Sulfite von mittlerer Acidität, d. h. solche, welche auf 1 Mol. schweflige Säure mehr als 1 und weniger als 2 Äq. Alkali enthalten, so kann man ihre Zusammensetzung durch die folgenden beiden Bestimmungen feststellen.

a. Zu einem bekannten Volum der Lösung setzt man Normalkalilauge bis zum Übergang des Phenolphtaleïns.

b. Zu dem gleichen Volum der Lösung setzt man überschüssige $^1/_{10}$ Normalsalzsäure bis zum Farbenwechsel des Helianthins und der Cochenille und bestimmt den Überschufs durch Zusatz von $^1/_{10}$ Normalkali.

Die Summe des beim Versuch a gebrauchten Alkalis und der bei Versuch b verbrauchten Säure entspricht der in der untersuchten Flüssigkeit vorhandenen schwefligen Säure. Da man nun das in einem bestimmten Volum enthaltene Gewicht der schwefligen Säure und das Gewicht des Alkalis kennt, welches nötig ist, um das Sulfit in neutrales Sulfit umzuwandeln (Versuch a), so erhält man durch Differenz das Gewicht des verbundenen Alkalis und infolge dessen die genaue Zusammensetzung der Verbindung. (C. r. **103**. 69—71. [5.*] Juli.)

J. H. L. Vogt, *Studien über Schlacken.* Der Vf. hat eine grofse Anzahl von Schlacken systematisch untersucht, und zwar nicht blofs auf chemischem Wege, sondern auch die mineralische Zusammensetzung der Schlacken erforscht, indem bei sogenannten krystalli-

sierten Schlacken die Krystalle krystallographisch und optisch bestimmt und die steinartigen Schlacken im Dünnschliff mit dem Mikroskop einer gleichen Bestimmung unterworfen wurden. Als Hauptresultat dieser Studien geht hervor, dafs man aus der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung der Schlacken rückgehende Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der ganzen Schlacke ziehen und so durch eine wenig zeitraubende mikroskopische Untersuchung sich die mühsamen quantitativen Analysen zum Teil wenigstens ersparen kann. Auf die Einzelheiten dieser umfangreichen Arbeit sei hiermit verwiesen. (Österr. Ztschr. **34.** 461—66 und 485—87.)

C. A. Hering, *Kupferschmelzprozesse, erläutert durch die Besprechung der Zugutemachungsmethode von Mitterberger Kupfererzen.* (Pol. Journ. **260.** 319—31.)

H. O. Hofmann, *Neue Verbesserungen bei der Entsilberung des Werkbleies in den Vereinigten Staaten.* (B.- u. H.-Ztg. **45.** 174—77.)

G. Lechartier, *Über den Einflufs der Magnesia in den sogen. Portlandcementen.* (C. r. **102.** 1223—26. [31.*] Mai.)

E. Michel, *Beiträge zur Kenntnis des Wesens der Hydraulizität der Cemente.* Die Erhärtung der Cemente hängt ab a. von dem Wasserzusatze, der möglichst beschränkt und gleichmäfsig sein mufs; b. von der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien; c. von der Bildung von Calciumcarbonat. — Der Kalkgehalt zum Erhärten braucht nur ein sehr geringer zu sein. — Sämtliche drei Hauptbestandteile des Cementes SiO_2, Al_2O_3 und CaO sind chemisch thätig. — Die Thonerde bewirkt das schnelle Abbinden, die Kieselsäure aber die nachhaltige Erhärtung. — Die chemische Neubildung ist nur auf einen geringen Teil der Masse, wohl nur mehr auf die Oberfläche der Massenteilchen beschränkt. — Die Alkalien sind keine wesentliche Bedingung zur Erhärtung. (Journ. prakt. Chem. **33.** 548—58. Braunschweig.)

Aimé Girard, *Untersuchungen über die Entwicklung der Zuckerrübe.* (C. r. **102.** 1324—27. [7.*] Juni; **103.** 72—74 und 159—62.)

E. Bohlig, *Der Leidenfrost'sche Versuch als Grundlage einer neuen Art und Weise, Flüssigkeiten aller Art ohne Verlust zur Trockne zu verdampfen.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 187—90.)

M. Petrovitsch, *Analysen des Zwetschen- und Tresterbranntweins aus Südungarn und den angrenzenden Gebieten.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 195—98.)

M. Petrovitsch, *Mufs jeder Wein Weinstein enthalten?* Die Analyse eines unzweifelhaft echten Weines ergab, dafs derselbe auf Zusatz von Ätheralkohol keinen Weinstein abschied. Das Fehlen des Weinsteines darf also nicht unbedingt als ein Beweis angenommen werden, dafs der Wein ein Kunstwein sei. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 198—200.)

L. Marquardt, *Über eine Analyse von Stachelbeerwein.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 156—158.)

Karl Amthor, *Analysen reiner 1884er Elsässer Weine.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 359—361.)

R. Sendtner, *Über Condensed Beer.* (Rep. anal. Chem. **6.** 317—25.)

Sell, *Beiträge zur Kenntnis der Milchbutter und der zu ihrem Ersatze in Anwendung gebrachten anderen Fette* Im Laboratorium des Kaiserl. Gesundheitsamtes wurden folgende Methoden zunächst geprüft.

1. *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Butterfettes bei 100° nach Königs* (**79.** 127) *als Grundlage für die Kontrolle des Marktverkehrs.* Eine Reihe von Versuchen ergab zunächst, in Übereinstimmung mit den sonst vorhandenen Angaben, dafs das Butterfett in seinem spezifischen Gewichte bei 100° zwischen 0,866 und 0,868 schwankt; die Zahl ·0,865 wurde nicht beobachtet. Schweinefett zeigte das spezifische Gewicht von 0,860—0,861, Rinderfett = 0,859—0,860 (einmal unter zwölf Versuchen 0,861) und Oleomargarin verhielt sich wie Rinderfett. Als Mischungen von reiner Butter mit Kunstbutter, Schweine- und Rinderfett (in verschiedenen Quantitäten), s. weiter unten die Tabelle, untersucht wurden, stellte es sich heraus, dafs bei der nahen Übereinstimmung des Volumgewichtes der Kunstbutter bei 100° mit demjenigen des Rinderfettes und des Schweineschmalzes, und dem Abstande von demjenigen der Milchbutter unter gleichen Verhältnissen, der Versuch, Kunstbutter ohne weiteres als Milchbutter fälschlicher Weise in den Verkehr zu bringen, mit Hilfe des Verfahrens von Königs unschwer vereitelt werden kann.

Komplizierter stellt sich die Sachlage, wenn es sich um die Feststellung der Beschaffenheit einer Mischbutter handelt. Als unterste Grenze für Milchbutter wird man die Zahl 0,866 annehmen müssen, mit der Toleranz, dafs die zwischen 0,866 und 0,865 liegenden Ablesungen der Aräometerskala der ersteren Zahl gleich geachtet würden, wäh-

rend bei einer scharfen Ablesung von 0,865 wenigstens der Verdacht einer vorgekommenen Fälschung berechtigt erscheint. Alle, eine weniger als 0,865 Aräometeranzeige ergebenden Untersuchungsobjekte würde man beanstanden, resp. der eingehenden Untersuchung im chemischen Laboratorium zuweisen müssen.

Die als die beste anerkannte chemische Methode zur Untersuchung der Butter ist die REICHERT-MEISSL'sche, welche mit dem KÖNIG'schen Verfahren in Vergleich gestellt wurde. Nimmt man die Zahl von 26 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali als die unterste Grenze für reine Butter an, so wird man ohne weiteres die Kunstbutter, das Rinder- und Schweinefett, ferner die Gemische mit 20 p. c. und mehr fremden Fetten richtig herausgreifen, dagegen Gemenge mit 10 p. c. fremden Fetten als solche nicht erkennen. Die Resultate der angestellten Versuche finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Volumgewicht bei 100°	Kubikzentim. $^1/_{10}$ Normalalkali nach REICHERT-MEISSL
Reine Butter	0,867—0,868	29,70
Kunstbutter	0,861	1,98
Rinderfett	0,859	0,70
Schweineschmalz	0,860	0,90
1. 90% reine Butter + 10% Kunstb.	0,865—0,866	27,52
2. 75 „ 25 „	0,865	23,10
3. 66,6 „ 33,3 „	0,864—0,865	21,78
4. 50,0 „ 50,0 „	0,863—0,864	17,93
5. 25 „ 75 „	0,862—0,863	8,91
6. 10 „ 90 „	0,860—0,861	4,45
7. 72 „ 28 Schweinesch.	0,865	22,70
8. 90 „ 10 Rinderfett	0,866	27,2
9. 80 „ 20 „	0,865—0,864	23,72
10. 70 „ 30 „	0,864—0,865	22,42

Dem Gesundheitsamt war Gelegenheit geboten, Butter, Oleomargarin und Kunstbutter amerikanischen Ursprungs zu untersuchen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Spez. Gewicht	Kubikzentim. $^1/_{10}$ Normalalkali nach REICHERT
1. St. Louis-Butter A.	0,865	12,7
2. „ B.	0,867	13,7
3. „ C.	0,868	13,7
4. „ D.	0,866	13,0
5. Kunstbutter I. 20 cents	0,865	11,5
6. Desgl. II. 16 cents	0,863	11,9
7. Oleomargarinbutter	0,862	1,3
8. Prima Oleomargarine	0,862	0,35

Aus dem vorher Gesagten geht hervor, daſs die Probe 1 den Verdacht erregt, daſs dieselbe gefälscht sei.

Wenn auch die Versuche es als wünschenswert erscheinen lassen, die Methode von KÖNIGS als Grundlage für die Kontrolle des Marktverkehrs nicht auſser acht zu lassen, so sind doch noch manche Punkte aufzuklären, ehe dem Verfahren von maſsgebender Seite eine entscheidende Stellung beigemessen wird. So ist vor allem ein genaues Studium des Einflusses des Barometerstandes und damit zusammenhängend der wechselnden Siedetemperatur des Wassers auf die aräometrische Anzeige, wie der Frage bezüglich der wirklichen Temperaturen der geschmolzenen Fette, die thatsächlich nur selten auf 100° erwärmt werden, erforderlich. Es gehört hierher noch die Erwägung, ob nicht an Stelle des Aräometers eine entsprechend konstruierte WESTPHAL'sche Wage zu setzen wäre und dergl. mehr.

2. *Beiträge zur Mikroskopie der Fette und Prüfung der Methode von Dr. Thomas Taylor zur Unterscheidung von Butter und Fetten.* TAYLOR (Amer. Microscop. Soc. Aug. 1885) hegt die Meinung, es bestehe ein spezifischer Unterschied zwischen den Krystallen

der Butter, denjenigen des Rinderfettes und des Schweinefettes, welcher in dem von den einzelnen Fettarten gelieferten mikroskopischen Bild schon im gewöhnlichen, noch mehr aber im polarisierten Licht zum Ausdruck kommt. Als Resultat der im Reichsgesundheitsamt angestellten Prüfung ergiebt sich jedoch, dafs ein spezifischer Unterschied zwischen den Krystallen der Butter, denjenigen des Rinderfettes und des Schweinefettes in bezug auf die optischen Verhältnisse unter dem gewöhnlichen und dem polarisierenden Mikroskop nicht besteht, da es möglich ist, Bedingungen herbeizuführen, unter denen die verschiedenen Fettarten oder Bestandteile derselben in gleichen Formen erscheinen.

3. *Die von Prof. A. Mayer in Wageningen in Vorschlag gebrachte einfache Methode, verfälschte Butter zu erkennen* (vgl. **85.** 395). Die Prüfung dieses Verfahrens führte zu dem Erkenntnis, dafs zwar eine häufige Wiederholung der Versuche dem Experimentator einen gewissen Blick für die Unterschiede von Butter und anderen Fettarten insbesondere dann verschafft, wenn er weifs, was er vor sich hat. Diese Unterschiede sind aber nicht so prägnant, dafs sie im Ernstfall als ausschlaggebend angesehen werden können. Demzufolge war auch die Beurteilung der Proben seitens der in dem Verfahren geübten, mit der Natur der Fette nicht bekannt gemachten Chemiker eine unsichere; ein Drittel der geprüften Fettproben wurden bezüglich ihrer Qualität unrichtig erkannt. (Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **1.** 529—45.)

K. B. Lehmann, *Über blaues Brot.* Übergiefst man Rhinanthaceensamen enthaltendes Mehl mit 70 p. c. Alkohol, dem 5 p. c. Salzsäure zugesetzt sind, so erhält man zuerst nur einen bräunlichen bis bräunlichrötlichen Auszug, welcher sich beim Stehen bei Zimmertemperatur nach drei bis vier Stunden blau oder blaugrün färbt; im Wasserbade bei 40° vollzieht sich dieser Farbenwechsel in zehn bis dreifsig Minuten. Das blaue Pigment, Rhinanthocyan, zeigt charakteristische spektroskopische Eigenschaften und teilt mit dem Indigo das Vermögen, sich in Chloroform zu lösen. Jedoch unterscheiden sich beide durch die Absorptionsspektra, durch das Verhalten der Chloroformlösungen und zu Alkalien.

Ist es bei den charakteristischen Eigenschaften des Rhinanthocyans leicht nachzuweisen, ob das Mehl durch Rhinanthaceensamen verunreinigt ist, so ist es bedeutend schwerer herauszubringen, ob Melampyrum arvense oder eine Rhinanthusart an der Färbung schuld ist. Im Mehle, das blaues Brot liefert, ist meist makroskopisch gar nichts von der Verunreinigung zu sehen. Zum mikroskopischen Nachweis verkleistert man etwa 10 g Mehl mit nicht zu wenig Wasser und läfst absitzen. Im Bodensatz finden sich dann neben Getreide, Kleberzellen, Spelzen- und Oberhautfragmenten der Cerealien eigentümliche Zellformen; etwas weniger ausgezeichnet als der Bau des Melampyrumsamens ist der von Rhinanthus. (Arch. Hygieine **4.** 149—67. Hygieinisches Institut München.)

C. Engler und **Ig. Levin,** *Vergleichende Versuche über die Eigenschaften des kaukasischen und des amerikanischen Erdöles.* (Pol. Journ. **261.** 29—34 u. 77—84.)

W. Chludzinsky, *Studien über die Eigenschaften des Wollhaares der grobwolligen Schafrassen.* (Landw. Vers.-Stat. **33.** 11—38.)

Kleine Mitteilungen.

Das mikroskopische Gefüge von Eisen und Stahl und über Flufs- und Schweifseisen. Nach Daelen hat Sorby bei mikroskopischer Untersuchung ebener, nicht Bruchflächen, weil ein Bruch die Wirkung der Schwächung auf die einzelnen Krystalle zeigt, gefunden, dafs sich in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten sechs bis sieben verschiedene Stoffmassen befinden, nämlich freies Eisen, eine kohlenstoffhaltige perlartige Masse, eine kohlenstoffreichere sehr harte Masse, ein wahrscheinlich aus verschiedenen Körpern bestehender Rückstand, Graphit, möglicherweise krystallisiertes Silicium und geschmolzenes Eisenoxyd einschliefsende Schlacke. Es ist der Mikroskopie, wie bei den Sorby'schen Versuchen, noch kein grofser praktischer Wert beizulegen, so lange man sich nur darauf beschränkt, die Ergebnisse der Untersuchungen in selbständiger Form zusammenzustellen oder auf Grund derselben allein Erklärungen für die Eigenschaften der verschiedensten Eisensorten zu suchen. In Wedding's Mitteilungen ist bereits das Bestreben hervorgehoben, den Zusammenhang der durch das Mikroskop erkennbaren Erscheinungen mit der chemischen Zusammensetzung nachzuweisen, und es mufs die weitere Entwicklung der Mikroskopie auch zu einem Vergleich ihrer Ergebnisse mit denjenigen der übrigen im Gebrauch befindlichen Untersuchungsmethoden, namentlich der Festigkeitsproben, führen.

Wenngleich letztere für die Praxis am meisten Geltung erlangt haben und sicherere Anhaltspunkte geben, als die Analyse, so zeigen sich doch, namentlich bei Flufseisen und Flufsstahl, mancherlei Erscheinungen, welche weder durch die Festigkeitsproben, noch durch die Analyse, noch durch einen Vergleich beider ihre Erklärung finden, und es würde ein hohes Verdienst sein für die Mikroskopie, als verbindendes Glied sich hier zu erweisen. Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung können oft verschiedene Sorten Stahl und Eisen ein ganz abweichendes Verhalten in den Festigkeitseigenschaften zeigen, was man bisher durch die Verschiedenheit der Herstellungsweise zu erklären sucht, ohne jedoch der Sache auf den Grund gekommen zu sein, z. B. bei dem verschiedenen Verhalten von Flufs- und Schweifseisen. Letzteres besitzt verschiedene Eigenschaften, welche ersterem bis jetzt entweder gar nicht oder nur in geringem Mafse zu erteilen sind, so dafs sich eins durch das andere nicht ersetzen läfst, obgleich das Flufseisen ein gleichförmiges Gefüge hat. So ist z. B. allen durch Flufs entstandenen Körpern die Zähigkeit abzusprechen, worauf die gröfsere Zuverlässigkeit des Schweifseisens gegenüber dem Flufseisen in allen Fällen beruht, wo die Haltbarkeit von einzelnen Querschnitten abhängig ist, z. B. bei Ketten. Wo dagegen eine Anzahl kleiner Querschnitte in betracht kommt, z. B. bei Drahtseilen, ist das Flufsmaterial seiner gröfseren absoluten Festigkeit wegen vorzuziehen. Mit der Zähigkeit im Zusammenhange steht die Bildung der Sehne im Schweifseisen, welche man bislang in derselben vollkommenen Weise in dem Flufseisen nicht hat hervorbringen können. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs die Schlacke in ersterem einen unmittelbaren Einflufs auf die Sehnenbildung hat; es erscheint wahrscheinlicher, dafs metallische Körper den Kitt bilden, und dafs die dem Schweifseisen in vollkommenem Mafse zukommende Schweifsbarkeit um so leichter ist, je mehr solche vorhanden sind. Der Einflufs fremder Körper ist auf die Eigenschaften des Eisens um so gröfser, je mehr das Erzeugungsverfahren zur Erzielung von Gleichheit im Gefüge geeignet ist. So verträgt Schweifseisen und Schweifsstahl eine gröfsere Menge Kohlenstoff, als Flufseisen und Flufsstahl zur Erreichung gleicher Härte, und erheblich mehr Phosphor, bevor ersteres die Sprödigkeit erlangt, die bei letzterem schon infolge geringen Gehaltes eintritt. Während Flufseisen eine Spannung besitzt, welche den Bruch ganzer Stücke nach stattgehabter Verarbeitung im warmen Zustande und nach erfolgter Abkühlung herbeiführt, oder bei verhältnismäfsig geringer äufserer Veranlassung begünstigt, so zeigt Schweifseisen diese nachteilige Eigenschaft nicht, oder nur in sehr geringem Mafse. So lange nicht diese üble Eigenschaft des Flufseisens beseitigt wird, kann dasselbe das Schweifseisen nicht verdrängen, und wird der Vorzug des letzteren für verschiedene Verwendungszwecke, z. B. Ketten, Brückenbaumaterial, Dampfkessel u. s. w. bestehen bleiben. Nach Becker gilt für die Schweifsbarkeit als erster Grundsatz, dafs, je gröfser die chemische Reinheit des Metalles, es je besser schweifst; auch nimmt man an, dafs durch die höhere Erzeugungstemperatur des Stahles und Flufseisens die Atomgruppierung eine andere und dem Schweifsen ungünstigere wird, als im Schweifseisen. (B.- u. H.-Ztg. **45.** 223—24.)

Über Salol, ein neues Antiseptikum, von Nencki. Zunächst als Ersatz des salicylsauren Natrons, eines Spezifikums für rheumatische Leiden, insbesondere Gelenkrheumatismus, welches aber den Patienten oftmals unangenehm ist, hat Vf. ein von ihm dargestelltes neues Präparat, Salol oder Salicylsäurephenyläther vorgeschlagen, welches in der That nicht nur als antirheumatisches, sondern auch als vorzügliches antiseptisches und antipyretisches Mittel besondere Beachtung zu verdienen beansprucht. Das Salol ist ein weifses Pulver, welches bei schwachem, aromatischem Geruche völlig geschmacklos ist, da es sich in Wasser fast gar nicht, dagegen in Äther und Ligroin leicht auflöst. Da das Salol sich erst durch Einwirkung des pankreatischen Saftes im Duodenum in seine Komponenten zerlegt und nicht bereits im Magen, so ist es erklärlich, dafs es keine Übelkeiten hervorruft. Der Urin wird nach seinem Genusse sehr dunkel, wie nach Carbolsäure. Die Dosierung des Salols kann wie die des salicylsauren Natrons (bis zu 4 g pro Tag) eingehalten werden. (Pol. Notizbl. **41.** 176.)

Darstellung von Invertzucker durch Zerstäuben von Zuckerlösung mittels und in Kohlensäure, von O. Follenius. Die Rohrzuckerlösung wird mittels eines Injektors oder Zerstäubers (Dissipateurs), welcher durch Kohlensäure von mindestens vier Atmosphären Spannung betrieben wird, in Form eines nebelartigen Staubes in ein Gefäfs eingespritzt, welches mit Kohlensäure von $^1/_4$—$^1/_2$ Atmosphäre Spannung gefüllt ist. Der gebildete Invertzucker schlägt sich dabei in Form eines farblosen, rein schmeckenden, von Caramel freien Pulvers nieder. (D. P.).

Gewinnung von diastasereichem Malz, von M. Rotten. Dem Wasser zum Besprengen der auf der Tenne liegenden, in der Nachweiche begriffenen Gerste wird eine geringe Menge, bis zu 0,05 p. c., Phosphorsäure zugesetzt, um das Wachstum der Gerste zu befördern und ihr die Dextrine, Eiweifskörper und Salze möglichst zu erhalten und dadurch ein besser verzuckerndes Malz zu gewinnen. (D. P.).

Erzeugung von Mattgold oder Mattlüster auf Porzellan, Steingut, Glas etc. von der Ilmenauer Porzellanfabrik in Ilmenau. Die zu bemalende glasierte Fläche wird zunächst vollständig mit einer Metallfarbe bestrichen. Diese besteht aus Mennige, Quarz, Borax und einem färbenden Metalloxyde und wird mit Damarlack angerieben. Wenn dieser Überzug trocken ist, wird die Zeichnung darauf mit gefärbtem Nelkenöle aufgemalt. Nach einigen Minuten wischt man das Öl ab, wobei man auch die darunter liegende Mattfarbe fortnimmt. Diese Operation wird als „Aussprengen" der Zeichnung bezeichnet. Hierauf wird die Mattfarbe im Muffelfeuer eingebrannt. Der Gegenstand wird nun in sehr verdünnte Flufssäure (1 l Wasser und 3,75 g starke Flufssäure) eingelegt oder die dekorierte Fläche wird damit bestrichen. Hierdurch wird die Mattfarbe fortgeätzt. Wird dann die zu dekorierende Fläche mit Glanzgold oder Glanzlüster bestrichen und dieser Überzug im Muffelfeuer eingebrannt, so zeigt er sich matt an den Stellen, von welchen die Mattfarbe fortgeätzt worden ist, und sonst glänzend. Das Mattgold hat einen hellen Ton und ist so dauerhaft, wie das zugleich erzeugte Glanzgold. (D. P.).

Apparate und Verfahren zur Entfernung der Kohlensäure aus Barium- u. Strontiumcarbonat, von R. Radot in Paris. Die Austreibung der Kohlensäure findet bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur statt, wenn überhitzter Dampf über die rotglühenden Carbonate geleitet wird. Die Retorte, welche das Carbonat enthält, wird direkt erhitzt, und die Wärme wird auf zwei Wegen zu einem Regenerator geleitet. Auf dem einen dient sie zur Erhitzung des oberen Teiles der Retorte, auf dem anderen zur Erhitzung eines Tiegels, der sich unterhalb der Retorte befindet. Die Verbrennungswärme wird noch zur Erzeugung von Dampf benutzt, welcher in dem Regenerator stark überhitzt wird und dann durch Kanäle in den Tiegel und weiter in die Retorte tritt. (E. P.; Chem. Ind. 9. 187.)

Inhalt: Amthor, K., Reine Elsässer Weine 748. — Beckurts, H., Kaliumpermanganat als Reagens auf Alkaloide 742. — Bein, S., Bestimmung des Zinks 740. — Berthelot und André, Verdräng. des Ammoniaks 740. — Blarez, Ch., Über die acidimetrische Best. der schwefligen Säure 746. — Blarez, Ch., und G. Denigès, Untersuch. von Teer- und Pflanzenfarbstoffen 742. — Bohlig, E., Eindampfen durch den Leidenfrost'schen Tropfen 748. — Bosetti, E., Lackmoid als Indikator 738. — Carnot, A., Trenn. des Antimons und Zinns 740. — Chludzinsky, W., Eigenschaften des Wollhaares 750. — Engler, E., und J. Levin, Eigenschaften der Erdöle 750. — Follenius, O., Darstellung v. Invertzucker durch Zerstäuben von Zuckerlösung mittels und in Kohlensäure 751. — Fresenius, R., Trennung des Goldes und Platins von Zinn etc. 741. — Girard, A., Entw. der Zuckerrübe 748. — Heinricher, E., Nachw. von Stärke mit Eau de Javelle 741. — Hering, C. A., Kupferschmelzprozefs 748. — Hofmann, G. O., Entsilberung des Werkbleies 748. — Hoppe-Seyler, G., Untersuchung der Chrysophansäure vom Santoninfarbstoffe im Harn 746. — Ilmenauer Porzellanfabrik in Ilmenau, Mattgold auf Porzellan etc. 752. — Jacquemin, G., Urethan in analyt. Beziehung 743. — Jolles, A., Apparat zum Austrocknen von Niederschlägen 737. — Landolt, H., Natriumlampe für Polarisationslicht 738. — Langbein, E., Nickelanalyse 740. — Lechartier, G., Einfl. der Magnesia in den Portlandcementen 748. — Lehmann, K. B., Blaues Brot 750. — Lesser, E., Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 738. — Marquardt, L., Analyse v. Stachelbeerwein 748. — Michel, E., Hydraulizität der Cemente 748. — Nencki, Salol 751. — Petrovitsch, M., Zwetschenbranntwein 748; Mufs jeder Wein Weinstein enthalten? 748. — Radot, R., Apparate und Verfahren zur Entfernung der Kohlensäure aus Barium- und Strontiumcarbonat 752. — Rotten, M., Gewinn. v. diastasereichem Malz 751. — Schlösing, Th., Best. des Ammoniaks mit Magnesia 738. — Sell, Milchbutter 748. — Sendtner, R., Condensed Beer 748. — Snow, Prüf. d. Pankreatins 744. — Sorby und Daelen, Mikroskop. Gefüge von Eisen u. Stahl 750. — Strohmeyer, W. jun., Mafsanalyt. Best. d. Eisens 740. — Uffelmann, Nachw. v. Fuselöl in Spirituosen 745. — Vogt, J. H. L., Schlacken 747. — Vulpius, G., Ätherprüf., Milchzuckerprüf. 745; Thalleiochinreaktion 746. — Weigmann, H., Chem. Unters. des Pfeffers 744; Unterscheid. des Weinessigs von Essigsprit 744.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I ist soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 40. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Oktober 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Über Dühring's „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie",

von

Dr. Edmund O. v. Lippmann.

Unter dem angeführten Titel haben E. und U. Dühring im Fues'schen Verlage (Leipzig) schon 1878 ein Werk erscheinen lassen, dem sich eine vor kurzem (1886) herausgegebene „Neue Folge" organisch anschliefst, und die darin ausgesprochenen Prinzipien in mehrfacher Hinsicht ergänzt und erweitert. Die Neuheit der von den Vff'n. aufgestellten Grundgesetze, welche ebensowohl für die Physik als für die Chemie von grofser Wichtigkeit und Tragweite erscheinen, macht eine eingehende Überprüfung und Kenntnisnahme derselben wünschenswert, und dürfte deshalb eine kurze Analyse des eingeschlagenen Gedankenganges nicht ohne Interesse sein, umsomehr, als demselben bisher nur wenig Beachtung geschenkt worden zu sein scheint. Hierbei ist der polemische Teil des Werkes, als nicht unmittelbar zur Sache selbst gehörig, selbstverständlich aufser acht gelassen worden.

Die Vff. gehen zunächst vom Mariotte'schen Gesetze aus, das, in seiner rein empirischen Gestalt, die Spannkraft der Gase sich im umgekehrten Verhältnisse des Volums verändern liefs, und da es mit den Resultaten der Beobachtungen bei gewöhnlichem Drucke nicht genau, mit denen bei sehr hohen Drucken gar nicht übereinstimmt, nur so viel lehrte, dafs überhaupt die Raumänderung bei der Bestimmung der Spannung entscheidend sein müsse. Im Gegensatze zu der Mariotte'schen, bisher fast allgemein angenommenen Anschauung, sehen die Vff. als eigentliche Ursache der Spannungsänderung nicht den von den Molekülen erfüllten, sondern den zwischen diesen liegenden Raum, das sogen. Zwischenvolum, an, ohne sich indessen vorerst über die Art dieser Wirkung auszusprechen. Wird dasselbe z. B. durch Druck auf die Hälfte reduziert, so zeigt sich die Spannkraft (Gegendruck) auf die Flächeneinheit verdoppelt u. s. f.; die auf Grund dieser Anschauung gewonnenen Resultate stimmen mit den Versuchsergebnissen durchaus überein, auch für sehr hohe Drucke, und nur gerade bei diesen sehr scharf, was sich leicht daraus erklärt, dafs hier das Zwischenvolum gegen das ganze Volum äufserst gering und sehr klein ist; umgekehrt nähert sich, bei sehr geringem Drucke, die Gröfse des Zwischenvolums immer mehr der des gesamten Volums. Das Verhältnis des Volums der Moleküle zu dem des zugehörigen freien Raumes läfst sich ableiten, indem man den Bruchteil, den die Moleküle vom ganzen Volum bei atmosphärischem Drucke einnehmen, als unbekannte aus einer beliebigen zweiten Bestimmung eines in einem anderen Drucke gehörigen Volums ermittelt.

Der Veränderung des auf ein Gas wirkenden Druckes entspricht eine umgekehrt proportionale Veränderung des Zwischenvolums. Nimmt man die Atmosphäre als Einheit

des Druckes, und das der vorausgesetzten Temperatur zugehörige Volum als Einheit des Volums an, so hat man, falls p und v irgend einen anderen Druck nebst zugehörigem Volum, und x den Bruchteil bedeutet, den der Rauminhalt der Moleküle vom als Einheit angenommenen Volum ausmacht: $p = \frac{1-x}{v-x}$, woraus praktisch meist $p = \frac{1}{v-x}$ werden kann. Aus den Versuchen von NATTERER, AMAGAT und REGNAULT, die sich für hohe Drucke bei Wasserstoff von 505—2790, bei Sauerstoff von 517—1354, bei Stickstoff von 515—2790 und bei Luft von 504—2790 Atmosphären erstrecken, ergiebt sich für Wasserstoff $x = \frac{1}{1600}$, für Sauerstoff $\frac{1}{1300}$, für Stickstoff und Luft $\frac{1}{1000}$, welche Werte natürlich nur annähernd und nicht ganz konstant sind, sondern nach der Seite der geringeren Drucke hin etwas sinken. Es nehmen also z. B. in 1600 l Rauminhalt die Moleküle des Wasserstoffes selbst nur 1 l Raum ein.

Auch der Ausdehnungskoeffizient mufs, statt auf das gesamte, auf das Zwischenvolum bezogen werden, und ist statt x zu setzen $\frac{\alpha}{1-x}$. Ebenso ist dieser Begriff in das nur als Grundbeziehung aufzufassende AVOGADRO'sche Gesetz einzuführen und dieses dahin zu formulieren, dafs bei verschiedenen Gasen gleiche höchste Drucke immer bei gleichem Zwischenvolum vorhanden sind, und eine gleiche Zahl von Molekülen stets demselben Zwischenvolum entspricht.

Was die gesättigten Dämpfe der Flüssigkeiten anbelangt, so haben diese eine gemeinsame Spannung, nicht wie DALTON meinte, bei gleichen, sondern bei spezifisch vervielfachten Temperaturentfernungen: Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen gemeinsamen Druck gegeben sind, bis zu den Siedepunkten für einen beliebigen anderen gemeinsamen Druck sind die Temperaturabstände sich gleich bleibende Vielfache voneinander. Es sind z. B. für H_2O und Hg die Siedep. 100 und 357°, bei 100 mm jedoch 52 und 261°, die Temperaturabstände also 48 und 96°, und ihr Verhältnis $\frac{96}{48} = 2$; für 30 mm sind die Siedep. 29 und 215°, die Abstände 71 und 142°, und ihr Verhältnis $\frac{142}{71} = 2$, also wieder das nämliche, und diese Beziehung gilt für alle Beobachtungen von 5 mm bis 10 Atmosphären Druck. Kennt man also für zwei Körper nur zwei Paar Siedepunkte, die zu gleichem Drucke gehören, so kann man zu jeder als Siedepunkt für irgend einen Druck vorausgesetzten Temperatur die entsprechende Siedetemperatur der anderen Substanzen ermitteln. Aus der Reihe von Drucken und zugehörigen Siedetemperaturen nur eines Stoffes (Wasser) kann man demnach für alle anderen Stoffe gleiche Reihen ableiten, sobald man nur für jeden derselben einen Siedepunkt und den spezifischen Faktor (der im oben angeführten Beispiele = 2 war) kennt. Diese Faktoren sind für 43 Substanzen bereits bestimmt und betragen meist 0,5—2,0; es ergiebt sich so die Möglichkeit, auf sehr verschiedene Weise zahlreiche Reihen abzuleiten und deren Richtigkeit gegenseitig zu kontrollieren; die durchweg stattfindende Übereinstimmung beweist die Richtigkeit des aufgestellten Gesetzes.

Unterhalb einer gewissen Temperatur giebt es für jeden Stoff, auch wenn gar kein Druck auf demselben lastet, kein Sieden und keine Verdampfung mehr. Wäre diese Verdampfungsgrenze nur für eine einzige Flüssigkeit genau bekannt, so liefse sie sich, gemäfs des weiter oben Ausgeführten, für alle anderen Stoffe berechnen; eine solche genaue Bestimmung liegt nun zwar nicht vor, es lassen sich jedoch immerhin noch Annäherungen erzielen. So z. B. verdampft Schwefel (Siedep. 448°) noch bei 15°, es kann also dem entsprechend bei 1 Atm. Druck Eis von —89° noch verdampfen; Glycerin hingegen (Siedep. 290°) verdampft bei 15° nicht, es kann daher auch bei —120° kein Wasserdampf mehr vorhanden sein, und die Verdampfungsgrenze des Wassers bei 1 Atm. Druck mufs demnach etwa bei —100° liegen. Die Temperaturabstände aller Siedepunkte von den Verdampfungsgrenzen stehen bei verschiedenen Stoffen in konstantem Verhältnisse, und die Verdampfungsgrenzen selbst verhalten sich zu einander, wie die durch die ersten ganzen Zahlen ausgedrückten Vielfachen der verschiedenen spezifischen Faktoren. Es ist selbstverständlich, dafs obige Regeln für Drucke oberhalb des kritischen Punktes oder für Spannungen gesättigter Dämpfe bei Temperaturen, die über dem Zersetzungspunkte liegen, unabwendbar sind. Für die Praxis leiten die Vff. aus denselben eine wichtige Methode zur genauen Bestimmung sehr tiefer Temperaturen ab, indem letztere erst indirekt aus den bei denselben beobachteten Dampfspannungen passender Flüssigkeiten (Hg, NH_3, CO_2, BF_3, $SiCl_4$) erschlossen werden sollen, wozu allein das Siedepunktsgesetz die erforderlichen Tabellen liefert.

Die Mischungen von Gasen betreffend nahm man bisher an, daſs sich in diesen jedes Gas so verhielte, als füllte es den gegebenen Raum allein völlig aus, und daſs es demgemäſs einen Partialdruck ausübe, der, mit den übrigen Partialdrucken summiert, den Gesamtdruck der Mischung ergebe; auch ein gesättigter Dampf sollte in Mischung mit einem Gase denselben Druck ausüben wie im leeren Raume. Diese Anschauungsweise ist jedoch nach den Vffn. vollkommen unzulässig, weil das Zwischenvolum eines Gases, das ja zunächst für den Druck maſsgebend ist, auch durch die Moleküle anderer Gase beschränkt wird; auch die Versuche NATTERER's und AMAGAT's mit Luft (N + O) zeigen, daſs dieselbe den Thatsachen zuwiderläuft und die ganze Theorie der Partialdrucke mit allen ihren Konsequenzen (z. B. der Messung der Feuchtigkeit der Luft durch Bestimmung der Partialspannung des Wasserdampfes) erscheint daher unhaltbar. In Wahrheit ist das Volum eines Gemisches gleich der Summe der Volume der Bestandteile bei gleichem Drucke, und stimmen hiermit die Beobachtungen selbst bei den höchsten Drucken (2790 Atmosphären) überein. Bei der Mischung von Gasen bleiben also die in den Molekülen gehörigen Räume (die Partialvolume) unverändert und ebenso gesondert wie die Moleküle selbst; das Partialvolum selbst ist bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke für alle Gasarten dasselbe, es bringt also dasselbe Zwischenvolum auch dieselbe Anzahl Moleküle mit sich. Das so modifizierte AVOGADRO'sche Gesetz gilt auch für Gasgemische, und es ergiebt sich das Zwischenvolum des Gemisches gleich der Summe der Zwischenvolume der Bestandteile.

Führt man das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen in CLAPEYRON's Formel für die Verdampfungswärme ein, so ergiebt sich diese $\lambda = l.\frac{(274 + t)^2}{M.q}$, worin l eine von der Natur der Substanz abhängige Funktion, t die Temperatur, M das Molekulargewicht und q den spezifischen Faktor bezeichnet. Es sind also die Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten bei gleichem Drucke den Quadraten der von -274^0 gezählten Temperatur direkt, und den Molekulargewichten und spezifischen Faktoren indirekt proportional. Die angeführte Formel gestattet eine annähernde Vorausberechnung der Verdampfungswärmen, wofür bisher ein Verfahren nicht bekannt war; so z. B. ergiebt die Rechnung für Aceton, Äther, Jodäthyl, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser die Zahlen 122,9, 92,7, 49,9, 102,8, 52,6, 61,1, 87,1 und 558,3, während der Versuch die Werte 129,7, 90,2, 47,0, 94,3, 46,5, 61,1, 84,6 und 536,5 ergab.

Was die Beziehungen der Siedetemperatur zur chemischen Affinität betrifft, so ergeben die Darlegungen der Vff., daſs letztere zwischen zwei Atomen verschiedener Elemente desto geringer ist, je mehr Valenzen des einen mit denen des anderen schon vereinigt sind.

Betrachtet man die Temperatur als einen Spannungsfaktor und die Spannung als eine Gröſse, die man durch Multiplikation einer Konstanten mit der Temperatur entstanden denken kann, so beruht offenbar jeder motorische Vorgang auf einer Spannungslösung, und es muſs jede motorische Wirkung der Wärme mit einer Herabminderung des Spannungsfaktors, d. h. mit einem Sinken der Temperatur verbunden sein. Der Spielraum der gesamten statischen Wärmekraft (des Wärmedruckes) ist das Zwischenvolum, und zwar für alle Aggregatzustände; bei den Gasen wirkt der Wärmespannung fast nur der äuſsere Druck p, bei Flüssigkeiten und festen Körpern fast nur der innere Zug (Kohäsionsdruck) x entgegen, welcher letztere ausschlieſslich eine Funktion des Volums ist. Statt $p\ (v-x)$ oder $p.u$ hat man $(p+x).u$, kann dies aber nicht der herkömmlichen, dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze entsprechenden Temperaturfunktion $k.T$ gleichsetzen, weil k in Wahrheit auch für denselben Körper nicht konstant ist. An Stelle von k ist vielmehr $b.n$ einzuführen, worin b die einem Grad C. entsprechende Veränderung des zu einem Molekül gehörigen Spannungsraumes als eine für alle Zustände aller Körper gemeinsame Konstante, und n die nach Temperatur und Volum variable Molekülzahl bedeutet; man hat also $(p+x)(v-x) = b.n.T$. Es ist demnach bei Gleichheit des Zwischenvolums, der Temperatur und des Wärmedruckes die Zahl der Moleküle für alle Körper die gleiche, resp. die Molekülzahl ändert sich mit der Skala der Zustände, und zwar weist sie rechnungsgemäſs für die verschiedenen Aggregatzustände verschiedene Vielfache ihres ursprünglichen Wertes auf. Bedeutet y das Zwischenvolum eines einzelnen Moleküls und $n.y$ das ganze Zwischenvolum, so ist $(p+x)n.y = b.n.T$, demnach $(p+x)y = b.T$, d. h. der Wärmedruck ist bei jedem Stoffe dem Zwischenvolum des einzelnen Moleküls umgekehrt und der von -274^0 an gezählten Temperatur direkt proportional.

Differenziert man die Gleichung $(p+x)(v-x) = b.n.T$ nach t, so läſst sich zeigen, daſs $p+x$, also auch x, stets kleiner als $T\frac{dp}{dt}$ sein muſs, und es läſst sich daher für x

ein Maximum angeben, sobald man $\frac{dp}{dt}$ kennt; es ist aber diese Gröfse für Flüssigkeiten und feste Körper leicht zu berechnen, wenn deren kubischer Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient, α und β, bekannt ist, da sich $\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}$ ergiebt. So z. B. ist für Quecksilber bei 0° ($T = 274°$), $T\frac{dp}{dt} = 16\,827$, es kann also $p + x$ nicht gröfser, als 16 827, und da $p = 1$ vorausgesetzt wurde, x höchstens $= 16\,826$ Atmosphären sein. Diese Zahl giebt also annähernd das Mafs für den inneren Zug oder Kohäsionsdruck des Quecksilbers bei 0° an.

Differenziert man die obige Gleichung nach v, so läfst sich in ähnlicher Weise ableiten, dafs $v - x$ stets kleiner als $v\,\alpha\,T$ sein mufs, also z. B. für Quecksilber $v - x < 0{,}04964\,v$; es ist demnach das Zwischenvolum des Quecksilbers bei 0° noch nicht $^1/_{20}$ des Gesamtvolums, und zwar ergeben weitere Betrachtungen den Näherungswert $^1/_{22}$ oder pro 100 g Quecksilber 0,00332 ccm, in welchem Raume die Wärme einen Druck von 16 827 Atmosphären ausübt. Berechnet man das diesem Drucke entsprechende Zwischenvolum für 1 g Wasserstoff, so ergeben sich 0,6675 ccm, es lassen also 200 g Quecksilbermoleküle kaum denselben Raum zwischen sich, wie 1 g Wasserstoffmoleküle, und enthalten also höchstens so viel Moleküle, wie 1 g Wasserstoff, d. h. das Molekulargewicht des flüssigen Quecksilbers ist etwa 200 mal so grofs, als das des Wasserstoffes. Da sich nun die Atomgewichte beider Körper wie 200 : 1 verhalten, so mufs 1 Molekül flüssiges Quecksilber aus zwei Atomen bestehen.

Von festen Körpern ist α und β nur für das Kupfer genau bekannt; der Kohäsionsdruck berechnet sich hier $<$ 11 024 Atm., und die Zahl der Atome im Molekül auf 22. Für eine Reihe anderer Elemente ergiebt sich diese Ziffer stets $>$ 12, für Gold und Platin sogar $>$ 30—40.

Noch sei bemerkt, dafs die Berechnung für flüssiges Quecksilber ergiebt, dafs das Zwischenvolum und der Kohäsionsdruck umgekehrt proportional sind, und dafs sich das Zwischenvolum bei konstantem äufseren Drucke durch äufsere Erwärmung um ungefähr ebenso viel ausdehnt wie ein Gas. Für wechselnde Spannungen bei konstantem Volum ergiebt sich der auf den Wärmedruck bezogene Spannungskoeffizient genau ebenso grofs wie bei den Gasen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Guillaume Jeannel, *Über die Variation der Löslichkeit einiger Chloride in Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.* Der Vf. hat Löslichkeitsbestimmungen mit den Chloriden des Kaliums, Natriums, Bariums, Ammoniums und Strontiums bei Gegenwart von verschiedenen Mengen Salzsäure und Wasser gemacht und teilt folgende Resultate mit.

Für ein und dasselbe Chlorid können die Mengen des in dem gleichen Volum Lösung enthaltenen Salzes und der Salzsäure im beträchtlichen Umfange variieren, ohne dafs sich die Summe der Äquivalente mehr als einige Tausendstel ändert. Diese Summe ist bis auf einige Tausendstel dieselbe für alle Chloride. Im allgemeinen wächst die Summe der Äquivalente zuerst mit der Menge der angewendeten Säure, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder etwas. Gleichwohl sind diese Änderungen so unbedeutend, dafs der Vf. folgendes allgemeine Gesetz daraus ableitet: Die Löslichkeit der Chloride, welche durch Salzsäure aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden, variiert bei Gegenwart dieser Säure in der Weise, dafs die Summe der in der Lösung enthaltenen Äquivalente Wasser, Salz und Säure bei derselben Temperatur konstant bleibt, unabhängig von der Natur des Chlorids und den quantitativen Verhältnissen der Mischung. (C. r. **103**. 381—84. [9*.] August.)

James Moser, *Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen.* 2. Mitteil. (vergl. **85**. 866).

4. *Die elektromotorische Verdünnungskonstante.* Gleich in seiner ersten Publikation

über den Konzentrationsstrom, September 1877, hatte Vf. diesen Strom nach dem Schema:

$$Zn, \text{ verdünntes } ZnSO_4, \text{ konzentriertes } ZnSO_4, Zn$$

dargestellt als den Reaktionsstrom gegen die Wanderung der Ionen. Für diese Wanderung ergeben aber die Untersuchungen von HITTORF und von KOHLRAUSCH in verdünnten Lösungen: 1. Für jedes Salz konstante Wanderungszahl; 2. für jedes Ion bestimmte Geschwindigkeit. Es liegt daher die Aufgabe nahe, und Vf. hat sie sich gestellt, ob, wie die Wanderung der Ionen selbst, nicht auch ihr Reaktionsstrom sich charakterisieren liefse: 1. Durch eine Konstante für jedes Salz; 2. durch eine Konstante für jedes Ion, so dafs sich die Konstante des Salzes als Summe der beiden Ionenkonstanten darstellen würde.

Das nächste Ziel ist also, den Reaktionsstrom durch eine Konstante zu charakterisieren. Die vergleichenden Messungen der elektromotorischen Kräfte, welche Vf. zuerst an Konzentrationsströmen gemacht und veröffentlicht hat, wie auch die Theorie I, welche v. HELMHOLTZ daran angeschlossen hat, zeigen, dafs für ein und dasselbe Salz die elektromotorische Kraft des Stromes nicht von der absoluten Gröfse der Verdünnung, sondern nur von dem Verhältnisse der Verdünnungen der Lösungen an der Kathode und Anode abhängt. Bleibt dieses Verhältnis konstant, so ist es auch innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft. Das einfachste ist, die Lösung an der Anode doppelt so stark zu verdünnen, als an der Kathode. Vf. beobachtete also den Strom zwischen zwei Lösungen, welche einen Teil desselben Salzes enthielten in:

	an der Anode:	an der Kathode:
	2 l	1 l
	4 „	2 „
	8 „	4 „
allgemein		
	$2n$ l	n l,

und bekam so allemal dieselbe elektromotorische Kraft. Diese konstante elektromotorische Kraft zwischen einfacher und doppelter Verdünnung nennt er *elektromotorische Verdünnungskonstante des Salzes*. Diese Konstante ist geeignet, den Reaktionsstrom gegen die Wanderung der Ionen für das betreffende Salz zu charakterisieren.

Wie erwähnt, tritt diese Konstanz nur ein innerhalb gewisser Grenzen, denn zwischen konzentrierteren Lösungen einfachen und doppelten Salzgehaltes wird die elektromotorische Kraft gröfser, als die Verdünnungskonstante, und für äufserst verdünnte Lösungen sind keine konstanten Beobachtungsresultate zu erzielen.

Als Vf. so die Verdünnungskonstante für möglichst viele Salze experimentell bestimmen wollte, zeigten sich in deren Auswahl mehr Schwierigkeiten, als Vf. erwartete. Denn es müssen nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben, es dürfen auch die Lösungen sich nicht zersetzen, und es darf ferner keine direkte chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden. Sehr viel schwieriger und noch enger begrenzt wird die Auswahl der Lösungen, wenn nicht nur diese Bedingungen zu erfüllen sind, sondern wenn die Verdünnungskonstanten verschiedener Salze zu dienen haben als Grundlage für weitere Schlüsse, namentlich zur Beantwortung der zweiten Frage nach den Konstanten für die Ionen. Dann ist es wünschenswert, für die verschiedenen Salze solche Verdünnungskonstanten zu erhalten, dafs sie möglichst grofse und voneinander stark abweichende Werte besitzen. Um konkrete Beispiele anzuführen, gelang es selbst bei Nickelsalzen nicht, die Verdünnungskonstante zu bestimmen, und die einander entsprechenden Kupfer- und Zinksalze gaben bei Vorversuchen so nahe aneinander liegende Werte, dafs sich nicht sagen liefs, ob diese Werte identisch seien oder im Verhältnisse der Atomgewichte stehen.

Ein gutes Resultat lieferten aber vier Salze, Nitrat und Acetat des Bleies und des Zinks. Zunächst zeigen sie mit Klarheit die Verdünnungskonstante. Diese ist in Millivolts ausgedrückt für Bleiacetat 2,6, Bleinitrat 8,3, Zinkacetat 5,9, Zinknitrat 11,6.

Es scheinen diese Zahlen geeignet, Antwort zu geben auf die zweite Frage, ob nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem Ion eine elektromotorische Verdünnungskonstante zukommt.

Denn wenn wir dieselben in folgende Tabelle schreiben:

	$C_2H_3O_2$	NO_3
Pb	2,6	8,3
Zn	5,9	11,6

$\varDelta = 3,3$

$\varDelta = 5,7$,

so erkennen wir sofort, daſs die Differenz zwischen Salpetersäure- und Essigsäurerest beim Blei sowohl als beim Zink dieselbe ist, nämlich 5,7 Millivolt, und daſs die Differenz zwischen Zink und Blei für eine wie für die andere Säure 3,3 Millivolt beträgt. Mit anderen Worten: die Verdünnungskonstante des Zinks ist um 3,3 Millivolt gröſser, als die des Bleies, die Konstante von NO_3 um 5,7 gröſser, als von $C_2H_3O_2$.

Wenn also die Verdünnungskonstanten der drei Salze: Zinkacetat, Zinknitrat, Bleiacetat gegeben sind, so läſst sich die des vierten Salzes, Bleinitrat, berechnen. Dies hat Vf. gethan und durch die Beobachtung bestätigt.

Allgemein ausgedrückt: aus den drei beobachteten Konstanten $a + k$, $a + k_1$ und $a_1 + k$ berechnet sich die vierte $a_1 + k_1$. Es weisen die Zahlen also darauf hin, daſs nicht nur 1. jedem Salze, sondern auch 2. jedem Ion eine elektromotorische Verdünnungskonstante zukommt.

Hieran schlieſsen sich experimentelle Ergänzungen und theoretische Ergänzungen und Folgerungen. (Monatsh. **7.** 273—79. 1. Juli. Wien. LOSCHMIDT's Labor.)

Charles Fabre, *Über die Bildungswärme der krystallisierten und der amorphen Selenide.* (Forts. von S. 660).

Der Vf. giebt folgende thermische Gleichungen:

Fe fest + Se metallisch = FeSe krystallisiert . . .	+ 9,22 Cal.
Fe fest + Se metallisch = FeSe gefällt	+ 7,81 „
Mn fest + Se metallisch = MnSe kryst. (bei hoher Temperatur bereitet)	+15,57 „
Mn fest + Se metallisch = MnSe gefällt durch Selennatrium	+13,75 „
Co fest + Se metallisch = CoSe kryst.	+ 9,64 „
Co fest + Se metallisch = CoSe gefällt	+ 7,60 „
Ni fest + Se metallisch = NiSe kryst.	+ 9,21 „
Ni fest + Se metallisch = NiSe gefällt	+ 7,4 „
Zn fest + Se metallisch = ZnSe kryst.	+20,2 „
Zn fest + Se metallisch = ZnSe kryst. gefällt durch H_2Se	+17,00 „
Zn fest + Se metallisch = ZnSe flockig, gefällt durch Na_2Se	+16,8 „
Cd fest + Se metallisch = CdSe kryst.	+13,00 „
Cd fest + Se metallisch = CdSe gefällt durch Na_2Se	+11,45 „
Cu_2 fest + Se metallisch = Cu_2Se kryst.	+10,42 „
Cu fest + Se metallisch = CuSe gefällt	+ 4,85 „
Tl fest + Se metallisch = TlSe krystall.	+ 8,86 „
Tl fest + Se metallisch = TlSe gefällt	+ 7,36 „
Pb fest + Se metallisch = PbSe kryst.	+ 7,88 „
Pb fest + Se metallisch = PbSe gefällt	+ 6,48 „
Hg Metall + Se metallisch = HgSe kryst.	+ 9,85 „
Hg Metall + Se metallisch = HgSe gefällt	+ 8,00 „
Ag fest + Se metallisch = AgSe krystall.	+ 2,36 „
Ag fest + Se metallisch = AgSe gefällt	+ 1,24 „.

Man sieht hieraus, daſs im allgemeinen die Bildungswärme der bei hoher Temperatur bereiteten Selenide gleich oder etwas geringer ist, als diejenige der entsprechenden gefällten Sulfide.

Was die gefällten Selenide betrifft, so ergiebt sich aus einer Vergleichung mit den

entsprechenden Sulfiden, daſs die Differenz zwischen der Bildungswärme der letzteren und der metallischen Selenide kleiner ist, als die Differenz zwischen der Bildungswärme der alkalischen Sulfide und Selenide. (C. r. **103**. 345—47. [2.*] Aug.)

4. Organische Chemie.

Gabriel Gustavson, *Die Einwirkung von Bromaluminium auf Äthylen und die Bromide der Grenzalkohole.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 161—67. Aug. Moskau.)

E. Duvillier, *Über ein neues Kreatinin, das Äthylamidoacetocyamidin und über die Bildung der Kreatinine und Kreatine.* In einer früheren Mitteilung (**85**. 341) hat der Vf. gezeigt, daſs die Methode von Strecker zur Synthese des Glykocyamins, welche später von Volhardt zur Synthese des Kreatins angewendet ist und weiter zur Darstellung zahlreicher Körper derselben Familie geführt hat, nicht allgemein ist; denn man erhält nach derselben in zahlreichen Fällen direkt ein Kreatinin statt eines Kreatins, im Widerspruch mit dem, was bis dahin beobachtet worden war.

In der That hat der Vf. gezeigt, daſs die vom gewöhnlichen Ammoniak derivierenden Amidosäuren, wenn sie nach der Methode von Strecker mit Cyanamid behandelt werden, immer ein Kreatin geben, mit dessen Hülfe man leicht das entsprechende Kreatinin erhält, und daſs die so erhaltenen Kreatinine in wässeriger Lösung stets eine groſse Neigung haben, sich in Kreatin zurückzuverwandeln.

Das Gleiche gilt aber für die Amidoderivate der zusammengesetzten Ammoniake nicht: letztere geben bei der Behandlung mit Cyanamid unmittelbar Kreatinine und niemals die entsprechenden Kreatine; zwei Amidosäuren machen aber eine Ausnahme von dieser Regel, nämlich das Methylglykokoll und die a-Methylamidopropionsäure, mit denen man ebensogut Kreatine erhält wie mit den Amidosäurederivaten des Ammoniaks. Um die Reihe der zahlreichen amidierten Säuren zu vervollständigen, bliebe noch übrig, das Äthylglykokoll in seinem Verhalten zu Cyanamid zu studieren, da dessen höhere Homologe bis jetzt immer ein Kreatinin geliefert hatten.

Äthylamidoacetocyamidin oder *Äthylglykocyamidin.* Läſst man eine gemischte wässerige konzentrierte Lösung von Äthylglykokoll und Cyanamid stehen, so erhält man einige Krystalle in langen Nadeln und daneben andere Krystalle von Dicyandiamid. Durch Konzentrieren der Flüssigkeit setzen sich von neuem Krystalle ab, welche man durch mehrere Krystallisationen aus Wasser reinigt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung des Äthylglykocyamidins:

$$NH{=}C\left\langle\begin{array}{l} NH\text{——}CO \\ \quad\quad\quad\quad\; | \\ N(C_2H_5)\text{—}CH_2 \end{array}\right. .$$

Dieser Körper krystallisiert bei langsamer Abscheidung aus wässeriger Lösung in langen stark abgeplatteten Nadeln und mitunter auch in Blättchen. Die Krystalle sind wasserfrei, sie lösen sich bei 25° in 11,5 Gewichtsteilen Wasser.

Aus der alkoholischen Lösung dagegen scheidet sich dieses Kreatinin in kleinen Prismen ab, welche sich bei 25° in ihrem 96fachen Gewicht Alkohol lösen.

Da das Äthylglykokoll mit Cyanamid ein Kreatinin und kein Kreatin liefert, so läſst sich das Gesetz der Bildung beider Arten von Verbindungen auf synthetischem Wege folgendermaſsen formulieren.

1. Durch Einwirkung von Cyanamid auf amidierte Säuren, welche von dem gewöhnlichen Ammoniak derivieren, entstehen Kreatine, aus denen man leicht die entsprechenden Kreatinine erhält.

2. Die Amidosäuren von Methylamin liefern Kreatinine, die beiden ersten Glieder der Reihe, das Methylglykokoll und die α-Methylamidopropionsäure machen eine Ausnahme; sie geben jedes ein Kreatin, mit Hülfe dessen man leicht das entsprechende Kreatinin darstellen kann.

3. Die Amidosäuren vom Äthylamin geben sämtlich Kreatinine und keine Kreatine.

Nach den bisherigen Untersuchungen darf man annehmen, daſs durch die Einwirkung des Cyanamid auf amidierte Säuren der Reihe nach Kreatinine entstehen, und daſs die Bildung der Kreatine, welche nur in kleinerer Zahl auftreten, als Ausnahme zu betrachten ist. Es ist selbst wahrscheinlich, daſs die Amidosäuren, welche sich von höheren Ammoniaken, als das Äthylamin ist, oder von noch komplexeren Basen ableiten, nur Kreatinine geben. Der Vf. wird diese Annahme noch weiter auf experimentellem Wege prüfen. (C. r. **103**. 211—213. [19.] Juli.)

Ad. Renard, *Über die Propionsäure.* Die Propionsäure findet sich in beträchtlichen Mengen, gemischt mit geringen Mengen Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in dem Teer, welcher bei der trocknen Destillation von Kolophonium erhalten wird. Um sie zu extrahieren, behandelt man die unter 200° übergehenden leichten Öle jenes Teers mit Natronlauge, dampft die Flüssigkeit bis zur Sirupsdicke ein, versetzt sie in einer Retorte mit überschüssiger Schwefelsäure und destilliert. Das Destillat wird mit Chlorcalcium versetzt, wobei sich die Propionsäure, gemengt mit einer kleinen Menge Buttersäure und Valeriansäure, abscheidet. Was die Essigsäure betrifft, so bleibt sie wegen ihrer geringen Menge fast gänzlich in der wässerigen Lösung. Um die Propionsäure zu reinigen, braucht man sie bloſs noch in einem geeigneten Kugelapparat zu rektifizieren. Bei 99° destilliert Wasser, gemischt mit Propionsäure. Bald steigt das Thermometer auf 141—142°, wobei nur Propionsäure übergeht. Die wässerige Lösung, welche man am Anfang der Destillation erhält, wird mit Chlorcalcium behandelt und giebt eine neue Menge Propionsäure, welche sich als ölige Schicht abscheidet.

Die Propionsäure siedet bei 141,5°—142° (bei 755 mm); ihr spezifisches Gewicht ist 1,0089, bei 0° bezogen auf Wasser von + 4°, 0,9904 bei 18°.

Beim Abkühlen bis — 50° bleibt sie flüssig; sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Äther, Benzin und Petroleumäther löslich. Die wässerige Lösung siedet bei 98,6—99,5° und das Destillat enthält wechselnde Mengen von Propionsäure und Wasser. Wenn die Menge der Säure in der ursprünglichen Lösung mindestens 40 p. c. beträgt, so erhält man zuerst eine wässerige, bei 99,5° siedende Flüssigkeit von 30 p. c. Säure, dann gegen das Ende steigt das Thermometer rasch auf 141—142°, bei welcher Temperatur die Propionsäure selbst destilliert. Durch Chlorcalcium wird der Lösung das Wasser entzogen. Beim Stehen sondert sich dann eine aufschwimmende ölige Schicht ab, welche 96—97 p. c. wasserfreie Säure enthält und durch Destillation in dreiſsigprozentige Säure und wasserfreie Säure getrennt werden kann. Die Chlorcalciumlösung enthält eine konstante Menge von 8 p. c. Säure, welche durch Zusatz neuer Mengen des Salzes nicht abgeschieden werden kann. Durch Kochsalz und Natriumsulfat kann die Säure aus ihrer wässerigen Lösung nicht getrennt werden. Wenn sie aber mit geringen Mengen Buttersäure oder Valeriansäure gemischt ist, so tritt Trennung ein. Dasselbe ist der Fall, wenn man zur Salzlösung Petroläther oder Benzin gieſst: die Kohlenwasserstoffe steigen an die Oberfläche und nehmen einen gröſseren Teil der gelösten Propionsäure mit.

Essigsäure zeigt eine umgekehrte Wirkung. Ist sie in wässeriger Lösung mit Propionsäure gemischt, so verhindert sie die Trennung durch Zusatz von Chlorcalcium; schüttelt man aber die Lösung mit Benzin, so wird ihr dadurch die Propionsäure in um so gröſseren Mengen entzogen, je kleiner die Menge der Essigsäure ist. Ein Gemisch von gleichen Teilen Essigsäure und Propionsäure, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Chlorcalcium gesättigt, gab nach 3—4 maligem Schütteln mit Petroläther an letzteren 70 p. c. der darin enthaltenen Propionsäure ab, welche man dann durch Waschen mit Natronlauge, Eindampfen und Destillation mit Schwefelsäure etc. gewinnen kann. Ist die Menge der Essigsäure kleiner, so ist auch die Ausbeute an Propionsäure gröſser. (C. r. **103**. 157—159. [19.] Juli.)

Rud. Andreasch, *Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituierte Sulfonsäuren.* (Monatsh. **7**. 158—75. 6. Mai. Graz.)

Zygmunt Napoleon Miczynski, *Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Der Vf. giebt Löslichkeitstabellen über Oxalsäure, Malonsäure, malonsaures Calcium, malonsaures Barium, Bernsteinsäure, bernsteinsaures Calcium, bernsteinsaures Barium, isobernsteinsaures Calcium, isobernsteinsaures Barium. (Monatsh. **7**. 255—72. 4. Juni. Wien.)

Ladislaus Niemilowicz, *Zur Kenntnis einiger cholinartiger Verbindungen.* Monochloraceton giebt mit Trimethylamin ein neurinartiges Additionsprodukt, welches durch seine giftige, curareartige Wirkung ausgezeichnet ist. Dichlorhydrin verbindet sich ebenfalls mit Trimethylamin und giebt nicht nur ein Additionsprodukt mit einem Trimethylamin, sondern auch eine Verbindung, in welcher sich 2 Mol. Trimethylamin an das Dichlorhydrin angelagert haben. (Monatsh. **7**. 241—54. Juni. [20. Mai.] Wien. Barth's Laboratorium.)

Charles M. Stuart, *Über die Einwirkung von Zimmtsäure und Salicylaldehyd auf Malonsäure.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 365—67; C.-Bl. 1886. 517—18.)

Louis Bell, *Über die optischen Eigenschaften der Äpfelsäure und Weinsäure.* (Amer. Chem. Journ. **7**. Nr. 2; Chem. N. **53**. 294—95 und 304—305.)

Daniel Klein, *Über tellurige Säure und ihre Verbindungen.* (Bull. Paris **45**. 714 bis 720; C.-Bl. 1886. 184.)

Karl Rach, *Über die Einwirkung von naszenter Blausäure auf Acetbernsteinsäureester.* (LIEB. Ann. **234**. 35—53.)

C. A. Bischoff und **C. Rach**, *Über Hydropyrocinchonsäure* (s-Dimethylbernsteinsäure). (LIEB. Ann. **234**. 54—89.)

A. Buisine, *Zusammensetzung des Wollschweifses vom Schaf.* Der Wollschweifs ist ein sehr zusammengesetztes Produkt und enthält alle Hautausscheidungen des Tieres, welche sich in dem Vliefse angehäuft haben. Es müssen aber hierbei zwei verschiedenartige Ausscheidungen unterschieden werden, nämlich die eigentliche Schweifssekretion und die Sekretion der Talgdrüsen, welche beim Schaf sehr reichlich ist. Der eigentliche Schweifs ist im Wasser löslich und läfst sich durch Waschen mit Wasser aus der geschorenen Wolle abscheiden. Die Fettausscheidung aus den Talgdrüsen dagegen ist unlöslich und läfst sich nur durch eine besondere Behandlung von der Wolle trennen. Dies geschieht beim industriellen Betriebe durch die Fabrikwäsche.

Der Vf. hat eine neue Untersuchung über die durch Wasser aus der rohen Wolle auszuscheidenden Produkte angestellt. Die Waschwässer enthalten zahlreiche organische, mit Kali verbundene Substanzen in Lösung. Das Kali ist bekanntlich im Wollschweifse reichlich enthalten und nur von einer geringen Menge Natron begleitet. Die Untersuchungen beziehen sich auf die organischen Substanzen, die in den Waschwässern auftreten. Ohne in die Einzelheiten der Untersuchung einzutreten, sei hier ein Verzeichnis derjenigen Körper gegeben, welche der Vf. isoliert und sorgfältig charakterisiert hat. Es wurde mit sehr grofsen Mengen Substanz gearbeitet, und deshalb gelang es auch, solche Stoffe nachzuweisen, die bei der Schweifssekretion nur in sehr geringer Menge vorkommen.

Die Schweifswässer vom Schaf enthalten in Lösung:

Freie Kohlensäure, Ammoniumcarbonat (herrührend von der Zersetzung des im Schweifs ausgeschiedenen Harnstoffes), Kaliumcarbonat (welches aus gewissen Schweifsbestandteilen infolge einer eigentümlichen Gärung entsteht).

Flüchtige Fettsäuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprinsäure, Stearinsäure, Oleïnsäure und Cerotinsäure. Diese Säuren existieren in dem Schweifswasser als Kaliseifen, welche entweder beim Wachsen des Vliefses oder beim Waschen durch die Einwirkung des Kaliumcarbonats auf die Fettsekretion der Talgdrüsen entstanden sind.

Wollfett in Form einer Emulsion;
Phenol als Kaliumphenylsulfat;
Sarcolactinsäure;
Benzoësäure, herrührend aus der Spaltung von Hippursäure;
Oxalsäure;
Bernsteinsäure;
Harnsäure;
Amidosäuren: Glykokoll, Leucin, Tyrosin;
Farbstoffe, ähnlich denen des Harns.

Im allgemeinen ergiebt sich, dafs die Schweifsflüssigkeit des Schafes die Substanzen enthält, welche man als normale Bestandteile im Harn der Herbivoren oder als deren Zersetzungsprodukte kennt. Aufserdem aber noch zahlreiche Fettsäuren.

Die Untersuchung wurde, so gut als sich thun liefs, quantitativ ausgeführt. Dabei zeigte sich, dafs der Reihe ihrer Wichtigkeit nach folgende Substanzen in gröfster Menge vorkommen: Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure, Milchsäure, Caprinsäure. Der Schweifs einer australischen Wolle enthielt in 100 Tln. Trockenrückstand: 7,1 Essigsäure, 4,0 Propionsäure, 2,6 Benzoësäure, 2,5 Milchsäure und 1,0 Caprinsäure. (C. r. **103**. 66—68. [5.*] Juli.)

Engel, *Über ein krystallisiertes Kaliumalkoholat.* Eine alkoholische Kalilösung verhält sich bald wie eine wässerige, bald wie eine Lösung, welche Kaliumäthylat enthält. Ihre Wirkung auf zahlreiche organische Körper z. B. ist durchaus verschieden von der des wässerigen Kali. Die folgenden Thatsachen werden für dieses verschiedene Verhalten eine Erklärung geben.

Der Vf. hat beobachtet, dafs in der Kälte die alkoholische Kalilösung der Lösung einer krystallisierten Verbindung $KOH + 2C_2H_6O$ in Alkohol entspricht.

Um diese Verbindung von Alkohol und Kali darzustellen, hängt man in absoluten Alkohol ein Platinsieb auf, welches mit Stücken von kaustischem Kali gefüllt ist und ersetzt dieselben, sobald sie gelöst sind, immer wieder von neuem, bis vollständige Sättigung erreicht ist. Die Flüssigkeit teilt sich dann in zwei Schichten: eine untere von sehr geringem Volum, welche eine wässerige Lösung von Kali ist, und eine obere, schwach

bräunlich gefärbte, alkoholische Lösung. Die untere wässerige Lösung entsteht unzweifelhaft durch die geringe Menge Wasser, welche das Kaliumhydrat und der absolute Alkohol enthalten, und vielleicht auch durch Umwandlung von etwas Kaliumäthylat. Die bei 25° gesättigte alkoholische Schicht besaſs bei einem Versuche ein spezifisches Gewicht von 1,039 und enthielt 20 p. c. Kalium. Erhält man dieselbe 24 Stunden lang auf 0°, so bildet sich ein reichlicher Absatz von groſsen Krystallblättern, welche das ganze Volum der Flüssigkeit erfüllen und die Mutterlauge zurückhalten. Nur durch ein rasches Absaugen an der Pumpe kann man sie von der Mutterlauge trennen. Die so erhaltene von den Krystallen getrennte Flüssigkeit besaſs nur noch das spez. Gew. 0,980 und enthielt 16,9 p. c. Kalium. Die Krystalle waren schön weiſs, salmartig anzufühlen und an der Luft sehr veränderlich. Die Analyse ergab die obige Formel $KOH + 2C_2H_6O$. Der Vf. nennt diese Verbindung *Kaliumalkoholat*, ein Name, welcher bereits allgemein für die Verbindungen angenommen ist, welche durch Substitution von Metall in Alkoholen entstehen. Um jede Verwirrung in der Nomenclatur zu vermeiden, schlägt der Vf. vor, für letztere Methylat, Äthylat etc. zu gebrauchen, jede Verbindung, wo der Alkohol dieselbe Rolle wie das Krystallwasser spielt, Alkoholate zu nennen.

Das Kaliumalkoholat hält sich bei 0° in gut verschlossenen Gefäſsen unverändert, bei höherer Temperatur (gegen 30°) aber geht es langsam in Äthylat über. Bei 60° schmelzen die Krystalle, und nach einigen Stunden trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere eine wässerige Kalilösung ist. Diese Zersetzung geht rasch bei 100—120° von statten. Das Kaliumalkoholat zersetzt sich also in der Wärme nach folgender Gleichung:

$$KOH + 2(C_2H_6O) = C_2H_5OK + C_2H_6O + H_2O.$$

Das gebildete Wasser sättigt sich mit Kali. Was die aufschwimmende alkoholische Lösung betrifft, so gesteht sie beim Abkühlen zu einer Masse von feinen Krystallnadeln, welche durchaus verschieden von den vorigen Krystallen sind. Sie sind mit Flüssigkeit imprägniert und so zerflieſslich, daſs es fast unmöglich ist, sie zu isolieren. Aus zwei Analysen schlieſst der Vf. auf die Formel:

$$C_2H_5OK + C_2H_6O,$$

doch ist es nicht unmöglich, daſs zu diesen Analysen ein Produkt benutzt worden ist, welches noch mit der ursprünglichen Flüssigkeit imprägniert war. (C. r. **103.** 155—57. [12.*] Juli.)

E. J. Maumené, *Über das Kaliumalkoholat.* In bezug auf die vorstehende Mitteilung von Engel erinnert der Vf. daran, daſs er bereits ein krystallisiertes Bariumalkoholat dargestellt hat (Les Mondes 1872).

Dieses Alkoholat ist farblos und scheint aus 47 g bei Rotglut geschmolzenem Kali und 116 g Alkohol zu entstehen, was sich durch die Formeln:

$KO(HO)_{1,2}$	57,8 g oder 56
$C_4H_6O_2$	116,0 g oder 112

ausdrücken läſst, oder in Äquivalenten:

KOHO (nach Engel)	1 Äq.
$C_4H_6O_2$	2,44 „

Engel nimmt 2,00 und nicht 2,44 an, aber seine Analysen gaben 62,7 Alkohol anstatt 62,1 und im Mittel 8,23 Wasserstoff statt 8,78. Der Vf. geht hierauf nicht näher ein, sondern weist nur auf ein wichtiges Faktum hin, welches die Rolle des alkoholischen Kalis aufklärt. Das Alkoholat geht nämlich beim Aufbewahren in $C_4H_7O_3KO$ über, also in das Salz einer Säure $C_4H_8O_4$; dieses Salz giebt mit verschiedenen Metallsalzen charakteristische Reaktionen. Wird die Lösung mit $NO_5(HO)_8$ erhitzt, so entsteht ein Aufbrausen, und nach dem Zusatz von Natron entwickelt sich C_2H_3N. (C. r. **103.** 215 bis 216. [19*.] Juli.)

H. Causse, *Über die Verbindung des Chlorals und Resorcins.* Mischt man 1 Mol. Chloralhydrat, 1 Mol. Resorcin, 900 g Wasser und 100 g reine Schwefelsäure, so ist bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung der letzteren fast gleich Null; beim Erwärmen aber strebt einerseits das Chloralhydrat, die Elemente des Wassers abzugeben und sich in ein Polymeres *n* $(C_4HCl_3O_2)$ zu verwandeln und andererseits das Resorcin, sich mit der bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffsäure zu ätherifizieren und in Kondensationsprodukte von der Formel *n* $(C_{24}H_{10}O_6)$ zu verwandeln. Wendet man demnach verschiedene Temperaturen an, so läſst sich eine Reihe von Verbindungen erhalten, bei denen *n* verschiedene Werte annimmt.

UNIVERSITY CALIFORNIA

Hierüber hat der Vf. folgende Versuche angestellt.

1. Das Resorcin wurde in der verdünnten Schwefelsäure gelöst, die Lösung im Wasserbad eine Stunde lang auf 50° erhitzt, dann erkalten gelassen, mit dem Chloral, welches in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst war, versetzt und schliefslich bis auf 60° erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und dann rot; wenn letztere Farbe vorherrscht, hört man mit Erhitzen auf; beim Erkalten setzen sich weifse Nadeln ab, welche unter dem Mikroskop als kleine Prismen erscheinen, die mit kleinen braunen kugeligen Massen gemischt sind.

2. Die Flüssigkeit wurde bis auf 80° erhitzt und ebenso behandelt, bis das Rot verblafste. Beim Abkühlen schieden sich hellgelbe Krystallnadeln ab, unter denen sich einige Flocken befanden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Nadeln ähnlich den ersteren, aber die Menge der braunen Massen war beträchtlicher.

3. Dieselbe Flüssigkeit wurde auf 100° erhitzt; hierbei kam ein Augenblick, wo das Rot schnell in Braun überging. Beim Abkühlen schied sich ein Gemenge von Nadeln und Flocken ab.

4. Bei längerem Erhitzen auf 100° erhielt man eine bräunlichrote Abscheidung. Dieses Resultat wird im Wasserbad erst nach längerer Zeit erreicht, rascher dagegen, wenn man folgendermafsen verfährt. Der Ballon wird mit einem Kork verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine gebogene Glasröhre geht, welche man in Quecksilber taucht, so dafs ein Druck von 5—6 ccm im Kolben vorherrscht. Dann erhitzt man den ganzen Apparat im Luftbad. Sobald sich die Flüssigkeit braun gefärbt hat, tritt Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, und eine amorphe, braun bis rotbraune und schwarze Masse scheidet sich je nach der Temperatur ab.

Die hier beschriebenen Produkte scheiden sich im allgemeinen um so leichter ab, je dunkler sie gefärbt sind. Die Analyse zeigt, dafs die Menge des darin enthaltenen Chlors mit der Schnelligkeit der Abscheidung wechselt.

Die krystallinischen Produkte sind, wie die mikroskopische Beobachtung zeigt, stets mit amorphen, braunen Massen gemischt; es läfst sich leicht zeigen, dafs letztere ein durch Einwirkung von Salzsäure entstandenes sekundäres Produkt sind. Denn wenn man die verschiedenen Niederschläge mit Salzsäure behandelt und unter dem Mikroskop betrachtet, so sieht man die Nadeln verschwinden und dafür braune Massen auftreten.

Mit verdünnten Alkalilösungen geben die Krystalle die Reaktionen der Phtaleïne, indem sie sich violettrot färben. In Berührung mit Luft nehmen sie eine prächtig grüne Fluoreszenz an. Diese Reaktion beweist also die Existenz von Carbonylgruppen im Molekül. Beim Erwärmen schmelzen die Krystalle zwischen 260 und 280°, und bei 300° destilliert Resorcin ab. Verfährt man hierbei mit Sorgfalt, so erhält man fast das ganze Gewicht des angewendeten Resorcins wieder. Zuletzt bleibt eine voluminöse Kohle übrig, welche aus der amorphen, unschmelzbaren Substanz entstanden ist. Erschöpft man diesen Rückstand mit siedendem Benzol, so färbt sich letzteres rot, nimmt eine schön violette Fluoreszenz an und hinterläfst beim Abdampfen Krystalle von Resorcin. Bei der Oxydation durch Permanganat scheiden sich Flocken ab. Schüttelt man mit Äther und bringt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfit in Berührung, so wird sie entfärbt; durch Abdampfen bleibt Resorcin mit etwas Farbstoff imprägniert zurück. Dieser Versuch zeigt, dafs das Molekül des Chlorals nicht in den Benzolkern eingedrungen ist.

Aus allen diesen Gründen betrachtet der Vf. die Krystalle als das Derivat einer molekularen Verbindung ($C_4HCl_3O_2—C_{12}H_6O_4$) entsprechend einem Alkoholat, welches sein Chlor abgeben und ein Produkt bilden kann, welches die Eigenschaft, fluoreszierend zu werden, besitzt. Während die Krystalle nach Mafsgabe ihrer Löslichkeit ihr Chlor innerhalb des Lösungsmittels abgeben, so geschieht dies mit den braunen Massen nicht; diese scheiden sich wegen ihrer Unlöslichkeit während der Operation ab und entziehen sich so der Einwirkung des Wassers. Werden sie bald nach ihrer Abscheidung auf 100° erhitzt, so geben sie zuerst Chloral ab, und dann tritt Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, welche solange dauert, bis alles Chlor verschwunden ist. Zu diesem Resultat gelangt man leichter durch wiederholte Waschungen. Die braunen Massen sind unschmelzbar und geben beim Destillieren wenig Resorcin. Werden sie mit Kalilösung (1:20) behandelt und dann nach der Neutralisation mit Äther aufgenommen, so geben sie eine braune Lösung, welche durch Natriumdisulfat gelb wird. In diesem Zustand scheidet sich Resorcin gemischt mit etwas Farbstoff ab. Wenn man erwägt, dafs noch unverändertes Chloral vorhanden ist, und dafs sich unter geringem Druck, wodurch die Polymerisation des Chlorals begünstigt wird, Salzsäure entwickelt, so kann man die braunen Massen als Verbindungen eines polymeren Chlorals mit einem polymeren Resorcin betrachten und dafür die Formel [$n(C_4HCl_3O_2) — n(C_{24}H_{10}O_6)$] aufstellen, in welcher der Wert von n eine Funktion der Versuchsbedingungen ist.

Kurz bei der Einwirkung von Chloral auf Resorcin bei Gegenwart verdünnter Schwefel-

säure bilden sich zwei Reihen von Produkten: die einen sind krystallinisch und derivieren von einer molekularen Verbindung ($C_4HCl_3O_2 - C_{12}H_8O_4$). Die anderen sind amorph und bilden eine Verbindung eines polymeren Chlorals mit einem polymeren Resorcin von der Formel: $[n(C_4HCl_3O_2) - n(C_{24}H_{10}O_8)]$.
(C. r. **103**. 347—350. [2.*] August.)

P. Alexejeff, *Konstitution der Nitroverbindungen der Fettreihe.* Nach den von Kissel in des Vf.'s Laboratorium in Kiew ausgeführten Untersuchungen ist es aufser Zweifel, dafs die von V. Meyer erhaltenen Körper keine wahren Nitroverbindungen sind. Kissel nimmt an, dafs das Nitroäthan Acetohydroxamsäure von der Formel:

$$(CH_3CO)HN.OH$$

ist. Neuerlich haben Kolotoff und Sokoloff einige neue Thatsachen beigebracht, welche sich nicht mit dieser Formel in Einklang bringen lassen.

Der Vf., welcher anfangs die Ansicht von Kissel teilte, hat sich später in seinem Lehrbuch der organischen Chemie dahin ausgesprochen, dafs die Nitroverbindungen von V. Meyer als Derivate des Hydroxylamins von der Formel $R\left<\begin{matrix}N.OH\\|\\O\end{matrix}\right.$ betrachtet werden können. Diese Formel steht weder mit den Reaktionen des Nitroäthans gegen Alkalien (Sokoloff), noch mit den von Kolotoff beigebrachten Thatsachen über die Bildung des Nitroäthans durch Zersetzung von Nitropropionsäure im Widerspruch. Trotzdem glaubt der Vf., dafs das Nitroäthan besser als ein Isonitrosoäthylalkohol $CH_3.C\left<\begin{matrix}OH\\N.OH\end{matrix}\right.$ zu betrachten ist. Der Vf. erinnert daran, dafs Thomsen in seinen thermochemischen Untersuchungen (**4**. 337) die Konstitution des Nitroäthans durch die Formel des Nitrosoalkohols $CH_3.CH\left<\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}\right.$ ausdrückt.

Wenn das Nitroäthan ein Isonitrosoalkohol ist, so kann seine Bildung durch Einwirkung von Äthyljodid auf Silbernitrit durch die beiden folgenden Gleichungen:

$$CH_3.CH_2J + N.O.OAg = CH_3\left<\begin{matrix}J\\N.OAg\end{matrix}\right. + H_2O,$$

$$CH_3.C\left<\begin{matrix}J\\N.OAg\end{matrix}\right. + H_2O = CH_3.C\left<\begin{matrix}OH\\N.OH\end{matrix}\right. + AgJ$$

ausgedrückt werden. Die Spaltung des Nitroäthans durch Chlorwasserstoffsäure in Essigsäure und Hydroxylamin und seine Umwandlung in Äthylamin lassen sich sehr leicht verstehen, wenn man es als eine Isonitrosoverbindung ansieht.

Was die Nitrolsäure betrifft, so ist sie nichts anderes, als das Nitrit des Nitroäthans $CH_3C\left<\begin{matrix}OH\\N.O.NO\end{matrix}\right.$. Seine Zersetzung in Essigsäure und N_2O ist ganz analog der des Hydroxylaminnitrits in H_2O und N_2O. (Bull. Paris **46**. 266—268. 20. August.)

E. Drechsel, *Über die Elektrolyse der normalen Capronsäure mit Wechselströmen.* Der Vf. hat eine Lösung elektrolysiert, welche in 3 l 200 g Capronsäure als Magnesiasalz enthielt und aufserdem mit doppeltkohlensaurer Magnesia so ziemlich gesättigt war. Zur Elektrolyse diente eine Wechselstrommaschine von Siemens & Halske. Die Versuche wurden jedesmal 80 Stunden lang fortgesetzt. Es ergab sich, dafs ebenso wie bei den früheren Versuchen (**84**. 516) auch bei der Elektrolyse der capronsauren Magnesia mit Wechselströmen nicht dieselben Produkte entstehen, wie bei der Elektrolyse mit gleichgerichteten Strömen; an deren Stelle treten vielmehr 1. niedere Fettsäuren (Valeriansäure, Buttersäure), 2. Oxyfettsäuren (Oxycapronsäure), und 3. zweibasische Säuren (Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) auf. Aufser den genannten sind sicher auch noch andere Säuren vorhanden, welche aber wegen ihrer geringen Menge und des Mangels an guten Trennungsmethoden nicht mit Sicherheit erkannt werden konnten; immerhin dürfte die Annahme nicht zu gewagt sein, dafs dieselben den nämlichen Reihen angehören, und zwar deren kohlenstoffärmste Glieder sind.

Die Frage, wie diese Säuren aus der Capronsäure entstehen, ist leicht zu beantworten; schwieriger die andere, warum die Elektrolyse mit Wechselströmen so ganz anders wirkt, als die gewöhnliche Elektrolyse. Die Bildung der eben genannten Säuren aus Capronsäure erfolgt einfach auf dem Wege der fortschreitenden Oxydation, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen läfst:

$$\begin{array}{ll} 1.\ CH_3.(CH_2)_4.CO.OH + O & = CH_2(OH).(CH_2)_4.CO.OH \\ 2.\ CH_2(OH).(CH_2)_4.CO.OH + O_2 & = CO.OH.(CH_2)_4.CO.OH + H_2O. \end{array}$$

Aus der einbasischen Fettsäure entsteht zunächst die entsprechende Oxysäure, und aus dieser die zweibasische Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen. Wird diese weiter oxydiert, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine Oxysäure, welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthält:

$$3.\ CO.OH.(CH_2)_4.CO.OH + O = CO_2 + CH_2(OH).(CH_2)_3.CO.OH.$$

Durch mehrmalige Wiederholung desselben Vorgangs entstehen kohlenstoffärmere Säuren:

$$\begin{array}{rll} 4. & CH_2(OH).(CH_2)_3.CO.OH + O_2 & = CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + H_2O \\ 5. & CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + O & = CO_2 + CH_2(OH).(CH_2)_2.CO.OH \\ 6. & CH_2.(OH).(CH_2)_2.CO.OH + O_2 & = CO.OH.(CH_2)_2.CO.OH + H_2O \\ 7. & CO.OH.(CH_2)_2.CO.OH + O & = CO_2 + CH_2(OH)CH_2.CO.OH \\ 8. & CH_2(OH).CH_2.CO.OH + O_2 & = CO.OH.CH_2.CO.OH + H_2O \\ 9. & CO.OH.CH_2.CO.OH + O & = CO_2 + CH_2(OH).CO.OH \\ 10. & CH_2(OH).CO.OH + O_2 & = CO.OH.CO.OH + H_2O \\ 11. & CO.OH.CO.OH + O & = 2CO_2 + H_2O. \end{array}$$

Nur die Bildung der niederen Fettsäuren wird als eine Reduktion der Oxysäuren aufzufassen sein:

$$12.\ CH_2(OH).(CH_2)_3.CO.OH + H_2 = CH_3.(CH_2)_3.CO.OH + H_2O \text{ etc.},$$

und die so entstandenen Säuren werden dann jedenfalls auch wieder nach Analogie der Capronsäure zersetzt. Im grofsen und ganzen handelt es sich also hier um eine fortschreitende Oxydation, und diese ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie ganz allmählich und stufenweise erfolgt — ein Kohlenstoffatom nach dem anderen wird aus der ursprünglichen Substanz herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt, und ebenso der Wasserstoff zu Wasser.

Bei Beantwortung der zweiten Frage: warum nämlich die Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen ganz andere Produkte liefert als die gewöhnliche Elektrolyse, zeigen sich einige Schwierigkeiten. Einerseits muss man jedenfalls annehmen, dafs der galvanische Strom auf den Elektrolyten stets in derselben Art und Weise einwirkt, gleichgültig in welcher Richtung er diesen durchfliefst; aber andererseits stehen die durch Wechselströme erzeugten Produkte in keiner Beziehung zu den Produkten der gewöhnlichen Elektrolyse, sie lassen sich aus letzteren nicht unmittelbar ableiten, und müssen besonderen Vorgängen entspringen. Um zu einer annehmbaren Vorstellung über die Natur dieser Vorgänge zu gelangen genügt es, gewisse Voraussetzungen zu machen, welche auch schon früher gemacht worden sind, nämlich die, dafs die durch den Strom erzeugten Ionen nicht sofort weiter zerfallen, sondern erst nach Ablauf einer gewissen Zeit, ferner dafs die Ionen Polarität besitzen und infolge dessen durch den Strom gerichtet werden, ähnlich wie ein Magnet, und endlich, dafs diese Richtung durch den Strom nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse, wenn auch kleine Zeit beansprucht. Unter diesen Voraussetzungen kommt man zu folgenden Vorstellungen: Zunächst erfolgt die Zersetzung der Capronsäure (resp. ihres Magnesiasalzes) ganz wie gewöhnlich in die Ionen H (resp. Mg) und $O.CO.(CH_2)_4.CH_3$; letzteres ist negativ polar, und zwar ist die Atomgruppe O.CO der Sitz des Poles. Lässt man nun die allgemein übliche Annahme, dafs die einzelnen Atome im Molekül der normalen Fettsäuren eine kettenförmige Anordnung, die Moleküle selbst also eine längliche Gestalt besitzen, gelten, so werden sich unter dem Einflusse des Stromes alle diese Ionen mit dem O.CO-Ende senkrecht auf die Fläche der Anode stellen:

$$\begin{array}{c|cccc|c} & \overleftarrow{\overset{-}{}} & \overrightarrow{\overset{+}{}} & \overleftarrow{\overset{-}{}} & \overrightarrow{\overset{+}{}} & \\ + & O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H & O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H & - \\ & O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H & O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H & \end{array}$$

Behält der Strom seine Richtung bei, so kommen alle Ionen in dieser Stellung an, und nach Ablauf einer gewissen Zeit zersetzen sich je zwei nach der Gleichung: $2O.CO.(CH_2)_4.CH_3 = 2CO_2 + C_{10}H_{22}$, man erhält also die Produkte der gewöhnlichen Elektrolyse. Kehrt aber der Strom, bevor diese Zersetzung eintritt, seine Richtung um (und Vf. will hier darauf hinweisen, dafs in seinem Versuche der Polwechsel ca. 70 Mal in einer Sekunde erfolgte), so erfahren die Ionen eine Drehung um 180°, und die Wirkung des ersten Stromes wird aufgehoben:

$$\overrightarrow{}\quad\overleftarrow{}\;\overrightarrow{}\quad\overleftarrow{}$$

$$- \mid CH_3.(CH_2)_4.CO.\overset{-}{O}\ \overset{+}{H}\ CH_3.(CH_2)_4.CO.\overset{-}{O}\ \overset{+}{H} \mid +$$

Hiernach wäre also das Resultat der Einwirkung eines Wechselstrompaares = 0, und damit stimmt die Beobachtung überein, daſs der allergröſste Teil der Capronsäure nach Beendigung des Versuchs unverändert vorgefunden wurde. Man sieht leicht ein, daſs an diesem Ergebnisse auch nichts geändert werden kann, wenn gleichzeitig Wasser durch den Strom zersetzt wird. Die Sachlage ändert sich jedoch ganz wesentlich, wenn einmal ein Ion $CH_3.(CH_2)_4.CO.O$ infolge irgendwelcher Behinderung die Drehung um 180° nicht schnell genug ausführen könnte, während gleichzeitig Wasser zersetzt wird; dann würde sich nämlich im unmittelbaren Anschlusse an das letzte Schema das folgende ergeben:

$$\overleftarrow{}\quad\overrightarrow{}\quad\overleftarrow{}\quad\overrightarrow{}$$

$$+\left|\begin{array}{llllll} CH_3.(CH_2)_4.CO.\overset{-}{O} & \overset{+}{H} & \overset{-}{O}CO.(CH_2)_4.CH_3 & & & \overset{+}{H} \\ \overset{-}{O} \quad \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O}\ \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} \end{array}\right| -$$

d. h. ein Atom O würde sich in unmittelbarer Nähe des Methyls im Ion $CH_3.(CH_2)_4.CO.O$ befinden, und mit demselben sich zu Methoxyl $CH_2(OH)$ vereinigen, wodurch die Umwandlung der Capronsäure in ε-Oxycapronsäure bewirkt wäre; selbstverständlich müſste dabei an der Kathode eine dem verbrauchten Sauerstoff äquivalente Menge Wasserstoff frei werden. Auf ganz ähnliche Art und Weise würde dann die Oxydation der Oxycapronsäure zu Adipinsäure etc. nach den oben angeführten Gleichungen weiterschreiten. Daſs man als oxydierendes Agens anstatt O auch OH oder ein Ion O.CO.R′ annehmen kann, bedarf keiner besonderen Erläuterung.

Man könnte gegen die soeben entwickelte Hypothese vielleicht einwenden, daſs dieselbe zu kompliziert sei, allein ohne dieselbe ist vorläufig nicht einzusehen, warum die beobachteten Oxydationen nur unter dem Einflusse von Wechselströmen erfolgen. F. Hundeshagen hat auf des Vf.s Veranlassung 25 g Capronsäure als Magnesiasalz in einer Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia der gewöhnlichen Elektrolyse unterworfen; dabei schied sich sofort eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit (Diamyl?) und (besonders auf den Elektroden) kohlensaure Magnesia ab, aber in der Flüssigkeit konnten weder niedere Fettsäuren noch zweibasische Säuren aufgefunden werden, eine Oxydation der Capronsäure zu Adipinsäure etc. hatte demnach nicht stattgefunden. Diese Beobachtung beweist zugleich, daſs die häufig gemachte Annahme, die bei der gewöhnlichen Elektrolyse auftretenden Ionen O.CO.R′ zersetzten sich zunächst mit Wasser in Säurehydrat und Sauerstoff, welch' letzterer dann die Säure wieder zu Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff oxydiere:

$$2O.CO.R' + H_2O = 2HO.CO.R' + O = H_2O + 2CO_2 + R'_2,$$

nicht richtig sein kann; denn wäre dem so, so müſste man erwarten, daſs diese Art der Zersetzung und Oxydation auch bei der Elektrolyse mit Wechselströmen auftrete, was eben nicht der Fall ist. Daher bleibt nur die andere Annahme bestehen, nach welcher die fraglichen Ionen sich unmittelbar ohne Dazwischenkunft des Wassers, nach einiger Zeit in folgender Weise zersetzen:

$$\left.\begin{array}{l} O.CO.R' \\ O.CO.R' \end{array}\right\} = 2CO_2 + \left.\begin{array}{l} R' \\ R' \end{array}\right\}.$$

Daſs bei dieser Art der Zersetzung keine Gelegenheit zur Entstehung von Oxysäuren und zweibasischen Säuren gegeben ist, leuchtet unmittelbar ein.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen ebenso, wie die früheren des Vf.s, daſs bei der Elektrolyse mit Wechselströmen ganz andere Produkte erhalten werden, als mit gleichgerichteten Strömen. Hat diese Thatsache schon an und für sich Interesse, so gewinnt sie doch noch viel mehr, wenn wir dieselbe mit gewissen physiologischen Thatsachen zusammenhalten. Ohne schon jetzt näher auf diesen Punkt einzugehen, will Vf. nur darauf hinweisen, daſs gerade so wie im vorliegenden Falle auch im Tierkörper die physiologische Verbrennung ganz allmählich und stufenweise erfolgt; angesichts solcher Thatsachen, wie z. B. des Vorkommens von Glykuronsäure im Harn, sind wir zu dieser Annahme berechtigt, trotzdem, daſs wir noch nicht im stande sind, alle möglichen Zwischenprodukte der fortschreitenden Verbrennung im Organismus und seinen Sekreten nachzuweisen. Mit der Zeit wird dies indessen gelingen, ebenso wie es hinsichtlich der Glykuronsäure schon gelungen ist, und die Annahme erscheint daher nicht zu kühn, daſs im Tierkörper die

Verbrennung der Nahrungs- und Gewebsbestandteile in derselben Art und Weise, nach denselben Gesetzen erfolgt wie in dem vorliegenden Versuche.

Ob dabei im Organismus auch Wechselströme wirksam sind, läfst sich vorderhand nicht einsehen, aber gerade in bezug hierauf hat die Frage ein besonderes Interesse, ob nicht unter gewissen Bedingungen gleichgerichtete Ströme dieselben Zersetzungen hervorrufen könnten, wie Wechselströme. Und dies scheint in der That nicht aufserhalb des Bereiches der Möglichkeit zu liegen. Denkt man sich nämlich die beiden Pole in möglichst geringem Abstande voneinander, so gewinnt es den Anschein, als ob die Bedingungen dann auch bei gleichgerichteten Strömen denen bei Wechselströmen ähnlich sein müfsten, und noch mehr, wenn eine sehr grofse Anzahl Pole auf einen möglichst kleinen Raum zusammengedrängt wären.

Die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung eines derartigen Versuches entgegenstellen, sind ohne Zweifel nicht unbedeutend; dafs sie aber nicht unüberwindlich sind, dürfte aus folgendem Versuche hervorgehen. Elektrolysiert man nämlich genügend verdünnte Schwefelsäure mit gleichgerichteten Strömen und bringt zwischen die Platinelektroden, aber isoliert, ein Stück Messingdrahtnetz, so wird dieses schnell rot, indem das Zink daraus aufgelöst wird. Das Drahtnetz nimmt also an der Elektrolyse Teil, trotzdem, dafs es mit den Polen nicht direkt verbunden ist, und mufs daher selbst beide Pole besitzen; Vf. gedenkt, diese Versuche demnächst weiter fortzusetzen, namentlich unter Anwendung von Metallpulver. Hier würden dann die Pole in gröfster Anzahl und Nähe gegeben sein — aber auch der Organismus verfügt über Apparate, deren Teile in unmefsbar kleinen Abständen voneinander gelagert sind und ebenso über galvanische Ströme, so dafs hier alle Bedingungen erfüllt zu sein scheinen, welche soeben für das Gelingen des Versuches als notwendig erachtet wurden. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 135—151. Leipzig.)

M. Philipp, *Über die Einwirkung des o-Toluidins auf Hydrochinon und Resorcin.* Wird Hydrochinon mit o-Toluidin und Chlorcalcium oder mit o-Toluidin allein erhitzt, so entsteht eine je nach den Umständen variierende Mischung von p-Oxyphenol-o-Tolylamin, $C_6H_4.(OH).NH.C_7H_7$, und Di-o-Tolyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_7H_7)_2$.

Die *Oxybase* bildet weifse Blättchen, schmilzt bei 90°, siedet (im Wasserstoffstrom) unzersetzt bei 366—368° (korr.) und ist in den meisten Lösungsmitteln und in Lauge leicht löslich. Durch Destillation mit Zinkstaub wird sie in Hydroakridin und Akridin übergeführt, durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Hydrochinon und o-Toluidin gespalten. Die Ausbeute an p-Oxybase variierte nach der Darstellungsweise zwischen 30% und 50% der theoretischen Menge.

Dargestellte Derivate: Hydrochlorat, $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Krystallinisches Pulver. Dimethyläther, $C_{13}H_{11}(CH_3)_2NO$. Helles Öl. Siedepunkt (korr.) 335°—336°. Formylverbindung, $C_{13}H_{12}(CHO)NO$. Weifse, kurze Nadeln. Schmelzpunkt 136,5°. Diacetylverbindung, $C_{13}H_{11}(C_2H_3O)_2NO$. Weifse, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 106°. Dibenzoylverbindung, $C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$. Feine weifse Nädelchen bis Blättchen. Schmelzpunkt 171°. Das Di-o-Tolyl-p-Phenyldiamin bildet weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 135° und destilliert (im Wasserstoffstrom) unzersetzt gegen 420°. Seine schwefelsaure Lösung wird durch Salpetersäure charakteristisch blau-violett gefärbt.

Ausbeute an *Diamin* nahezu 80 p. c. des möglichen Betrages.

Derivate: Hydrochlorat, $C_{20}H_{20}N_2.2HCl$. Krystallinisches, zart rotes Pulver. Dimethylverbindung: $C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$. Bräunlich gefärbtes Öl. Siedep. 385—386°. Diformylverbindung, $C_{20}H_{18}(CHO)_2N_2$. Weifse Nädelchen. Schmelzpunkt 165°. Diacetylverbindung, $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$. Weifse, warzenförmig vereinigte Nädelchen. Schmelzpunkt 189°. Dibenzoylverbindung, $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$. Weifse Nadeln. Schmelzpunkt 235°. Dinitrosoverbindung, $C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$. Gelbbraune Nädelchen vom Schmelzp. 140°. Konz. Schwefelsäure bewirkt Violettfärbung.

Von Abkömmlingen des Resorcins gelang es, nur das m-Oxyphenyl-o-Tolylamin annähernd rein zu erhalten als ein bräunliches, bei 370—375° siedendes Öl, welches durch erhitzten Zinkstaub in Hydroakridin und Akridin übergeht.

Ausbeute an m-Oxybase 70 p. c. der berechneten Menge. Das Formylderivat der Base bildet dicke, schwach gefärbte Täfelchen vom Schmelzpunkte 169°, dagegen liefsen sich die Acetyl- und Benzoylverbindung nicht krystallisiert erhalten.

Beim Erhitzen von p-Oxyphenyl-o-Tolylamin mit Anilin, Chlorcalcium und Chlorzink konnte Vf. nur die Bildung von Diphenyl-p-phenylendiamin nachweisen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 57—73. Juli. Zürich.)

Kleine Mitteilungen.

Versilberung auf kaltem Wege, von R. Kayser. Man bereitet eine Lösung von 1 kg zweifach schwefligsaurem Natron in 1 l destilliertem Wasser; hierzu fügt man eine Lösung von 60 g salpetersaurem Silber in 200 ccm Wasser. Die umgerührte Mischung ist zum Gebrauche fertig. Man taucht die zu diesem Behufe sorgfältig gereinigten Gegenstände kurze Zeit in die Lösung; nachdem sie sich mit Silber überzogen haben, entfernt man sie aus derselben, spült sie reichlich zuerst mit Wasser, dem man etwas Soda zugesetzt hatte, dann mit reinem Wasser ab und trocknet sie in Sägespänen. Diese Versilberung eignet sich für Eisen, Stahl, Messing, Bronze und Kupfer. Zu bemerken ist, daſs es zweckmäſsig ist, sich nicht zu viel Lösung auf einmal zu bereiten, und sie an einem dunklen Orte aufzubewahren. Von Zeit zu Zeit müssen die in der Lösung entstandenen Ausscheidungen durch Filtrieren entfernt werden. (Mitt. des bayer. Gewerbemuseums; D. Ind.-Ztg. **27.** 218.)

Das Bower-Barff'sche Rostschutzverfahren. Nach Bokelberg sind die zu inoxydierenden Gegenstände vor dem Verfahren fertig zu stellen, und über ihre Festigkeit kann nur Günstiges gesagt werden, da bei Zerreiſsversuchen schmiedeeiserner inoxydierter Stäbe die Oxydschicht erst beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze zersprang, und die behandelten Guſseisenstücke weicher und zäher wurden, infolgedessen die Widerstandsfähigkeit wächst und das Guſseisen sich somit dem Schmiedeeisen mehr nähert. Bei der Inoxydation tritt ohne merkliche Volumvergröſserung eine Gewichtszunahme von etwa 0,5 p. c. ein, und gewährt dieselbe absoluten Schutz. Um beim Anfassen der Stücke deren zarte Farbe nicht zu alterieren, werden dieselben mit Fett oder Wachs abgebürstet; auch lassen sich die Gegenstände ohne weiteres emaillieren, vergolden, verplatinieren und bronzieren, indem man das betreffende Metall etc. nur aufzubürsten braucht. Der Überzug von schön blaugrauer Farbe haftet fest am Eisen, jedoch nicht so fest, daſs die Stücke jedes Maſs der Bearbeitung vertragen. So springt z. B. die Oxydschicht beim Biegen vom Draht ab. Das Verfahren läſst sich mit Vorteil anwenden im Ingenieur- und Bauwesen, für Kunstguſs und im Hausgebrauche für Öfen und Potteriewaren. Die Fabrik von Garvens in Hannover läſst sich, für Eisengegenstände zu inoxydieren, pro Kilogramm 20—25 Pf. bezahlen. (Ztschr. d. Ver. d. Ingen. **29.** Nr. 43; B.- u. H.-Ztg. **45.** 330.)

Inhalt: Alexejeff, P., Nitroverbindungen der Fettreihe 764. — Andreasch, R., Chloressigsulfonsäure 760. — Bell, L., Optische Eigensch. der Äpfel- und Weinsäure 760. — Bischof, C. A., und C. Rach, Hydropyrocinchonsäure 761. — Bokelberg, Das Bower-Barff'sche Rostschutzverfahren 768. — Buisine, A., Wollschweiſs vom Schafe 761. — Causse, H., Verbind. des Chlorals und Resorcins 762. — Drechsel, E., Elektrolyse der normalen Capronsäure 764. — Duvillier, E., Äthylamidoacetocyanidin 759. — Engel, R., Krystallisiertes Kaliumalkoholat 761. — Fabre, Ch., Bildungswärme der Selenide 758. — Gustavson, G., Einwirk. von Bromaluminium auf Äthylen 759. — Jeannel, G., Löslichkeit der Chloride in Wasser 756. — Kayser, R., Versilberung auf kaltem Wege 768. — Klein, D., Tellurige Säure 760. — Lippmann, E. O. v., Dühring's neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie 758. — Maumené, E. J., Kaliumalkoholat 762. — Miczynski, Z. N., Löslichk. von Säuren u. Salzen d. Oxalsäurereihe in Wasser 760. — Moser, J., Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen 756. — Niemilowicz, N., Cholinartige Verbindungen 760. — Philip, M., Einwirkung des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin 767. — Rach, C., Einwirkung von Blausäure auf Acetbernsteinsäureester 761. — Renard, A., Propionsäure 760. — Stuart, Ch. M., Einwirkung von Zimmtsäure auf Malonsäure 760.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 16, enthaltend Schluss, Inhalt und Register von Band I ist soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 41. Chemisches Central-Blatt. 13. Oktober 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

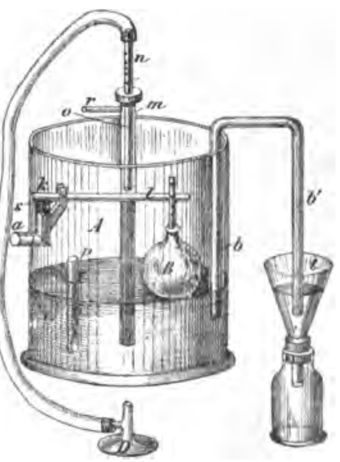
für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. Raikow, *Beständiger Wäscher.* Der Apparat kann zur Ersparung der Mühe beim Auswaschen eines Niederschlages dienen. Durch die Röhre *a* fliefst Wasser in das Gefäfs *A* hinein und von da durch die kommunizierende Röhre *b b'* auf den Trichter *t*, der den auszuwaschenden Niederschlag enthält, hinüber. Auf dem Wasserniveau im Gefäfse *A* schwimmt ein dünnwandiger Glasballon *B*, dessen oberes Ende mit dem sich um die Axe *c* drehenden Hebel *k l* verbunden ist. Unten, auf der linken Seite des Hebels *k l* ist ein Gummistöpsel *s* angebracht, welcher die obere Mündung der Röhre *a* gut zuschliefst. Sobald das Wasserniveau im Gefäfse *A* gewisse Höhe erreicht, drückt der darauf schwimmende Glasballon *B* das rechte Ende des Hebels *k l* nach oben auf, und der Gummistöpsel *s* schliefst die Mündung der Röhre *a* zu, so dafs das Einfliefsen des Wassers in das Gefäfs *A* aufhört. Fliefst in dieser Zeit das Wasser aus dem Gefäfse *A* durch die kommunizierende Röhre *b b'* auf den Trichter hinüber, also sinkt das Wasserniveau in *A*, so fällt gleichzeitig der Ballon *B* mit, der Gummistöpsel *s* hebt sich auf, und das Wasser fliefst von neuem in das Gefäfs *A* hinein, bis das Wasserniveau die frühere Höhe erreicht und die Röhre *a* wieder zugeschlossen wird. So reguliert sich das Wasserniveau in *A* und im Trichter t von selbst. Soll der Niederschlag auf dem Trichter mit heifsem Wasser ausgewaschen werden, so bringt man die Thermometervorrichtung *m* in das Gefäfs *A*, verbindet die Röhre *r* mit der Leuchtgasquelle und die Röhre *n* mit dem Brenner *D*. Das Leuchtgas geht durch *r* in *m*, von da durch die untere Öffnung der Röhre *n* und durch das Loch *o* in den Brenner. Das untere Ende der verschiebbaren Röhre *n* wird gegen den erwünschten Temperaturgrad gestellt. Sobald die Temperatur des Wassers im Gefäfse *A* diesen Grad erreicht, schliefst das aufgestiegene Quecksilber im Thermometer *m* die untere Öffnung der Röhre *n* zu, so dafs das Leuchtgas nur durch das Loch *o* herausfliefsen kann, dadurch wird die Flamme des Brenners kleiner, infolge dessen die Wassertemperatur im Gefäfse *A* sinkt, gleichzeitig fällt aber auch das Quecksilberniveau nieder, und das Leuchtgas fliefst von neuem durch die beiden Öffnungen aus. Einmal recht gestellt, geht das Auswaschen beliebig lange Zeit von selbst. Die Röhre *p*, welche durch den Boden des Gefäfses *A* geht, kann als Sicherheitsröhre dienen.



3. Anorganische Chemie.

E. Ebermayer, *Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt der Waldluft.* Als mittleren Sauerstoffgehalt der freien atmosphärischen Luft ergaben die Untersuchungen 20,82 Volumprozente, während auf grund der Analysen anderer als Durchschnittszahl 20,95 p. c. angenommen werden kann. Diese kleine Differenz, ebenso die vom Vf. gefundenen etwas gröfseren Schwankungen im Sauerstoffgehalte der Luft sind jedenfalls der Untersuchungsmethode zuzuschreiben. Vf. wählte die LINDEMANN'sche Phosphorabsorptionsmethode, speziell aus dem Umstande, dafs bei dem vom Vf. benutzten Apparate Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet wurde. Aber auf das Hauptresultat der Analyse, dafs *der Sauerstoffgehalt der Waldluft durchschnittlich derselbe ist, als der der freien Atmosphäre,* können diese Verhältnisse keinen Einflufs haben.

Während jedoch die Stadtbewohner Luft einatmen, welche häufig nicht nur die Nase durch üblen Geruch belästigt, sondern auch den Lungen eine ungeheuere Menge feinster Staub- und Kohlenteilchen, zahlreiche Keime oft gesundheitsschädlicher Spaltpilze (Bakterien) zuführt, ist die Land-, Berg- und Waldluft als reine Luft zu betrachten, d. h. frei von übelriechenden Zersetzungs- und Fäulnisgasen tierischer und vegetabilischer Abfallstoffe, frei von oft schädlichen Gasen und Dämpfen der Fabrikanlagen, von Rufs und Strafsenstaub und weniger reich an Mikroorganismen. Für die Waldluft ist speziell noch charakteristisch, dafs sie in der wärmeren Jahreszeit beträchtlich kühler, feuchter und ozonreicher ist als Landluft. (Fortschr. a. dem Gebiete der Agrikultur-Phys. **9.** 229—43. München.)

Joh. Walter, *Zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids.* Wer im Laboratorium in den Fall kommt, diese Substanz zum Trocknen von Gasen oder sonst anzuwenden, wird wohl öfters durch die sehr voluminöse Form des Anhydrids behindert sein. Durch Zusammenpressen kann das Phosphorsäureanhydrid viel handlicher gemacht werden; man führt dies in der Weise aus, dafs man über den Hals des Aufbewahrungsglases eine Kautschukkappe zieht, durch deren mittlere Öffnung ein Porzellanpistill oder ein unten verbreiterter Glasstab (Fufs eines Reagierkelches an einem genügend starken Glasstabe befestigt) gesteckt und mit diesem das P_2O_5 zusammengedrückt wird, bis dasselbe einen genügend festen Kuchen am Boden des Glases bildet. Aus dieser Scheibe sticht man mittels eines Korkbohrers oder einer diesem ähnlichen, aber etwas längeren, dünnwandigen Metallröhre kurze Stäbchen heraus, die man mit einem entsprechend dicken Glasstabe wieder aus der Röhre stöfst, entweder in ein anderes Aufbewahrungsgefäfs oder besser gleich in den Trockenapparat, die Einschmelzröhre etc., wo das Anhydrid Verwendung finden soll. Die geringe Menge bei dieser Operation aufgenommener Metallsubstanz schadet für gewöhnlich nichts.

Wenn eine Fabrik chemischer Präparate das Phosphorsäureanhydrid in dieser komprimierten Form in den Handel bringen wollte, könnte diese Pressung durch eine vollkommenere Einrichtung leicht so ausgeführt werden, dafs die Substanz überhaupt mit keinem angreifbaren Metalle in Berührung kommt. Jeder würde sich dann dieser kompakteren Form wohl lieber bedienen, als der Flocken. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 133—34. Basel.)

A. Eiloart, *Reduktion von Kohlensäure durch Cyankalium.* Cyankalium wird, wenn es in einem Porzellanschiffchen in einem Strome trockner Kohlensäure erhitzt wird, schwarz, schmilzt dann, wird wieder weifs und veranlafst die Bildung von Kohlenoxyd. Steigert man die Hitze bis nahe zum Erweichen des Glases, so beginnt die Substanz, sich zu verflüchtigen. Wenn nach einigen Tagen die Bildung eines durch Kali nicht absorbierbaren Gases abnimmt, so beträgt das Gewicht der Substanz nur noch $^1/_3$ der ursprünglichen Menge. Der Rückstand besteht dann aus Kaliumcyanat, von welchem das angewendete Cyankalium nur Spuren enthielt. (Chem. N. **54.** 88.)

W. Ramsay, *Über die Gegenwart einer reduzierenden Substanz (wahrscheinlich Wasserstoffsuperoxyd) in natürlichen Wässern.* Destilliertes Wasser, sowie gewöhnliches Brunnenwasser enthalten eine Substanz, welche reduzierend auf Kaliumpermanganat wirkt. Der Gehalt daran nimmt bei dem Abdampfen zu, selbst wenn alle Möglichkeit der Verunreinigung mit festen organischen Substanzen ausgeschlossen ist. Die reduzierende Wirkung ist zu grofs, als dafs sie allein den im Wasser vorhandenen Nitriten zugeschrieben werden könnte. Die von dem Vf. beschriebenen Versuche zeigen, unter welchen Umständen, und in welcher Menge diese Substanz, welche wahrscheinlich Wasserstoffsuperoxyd ist, gebildet wird. Wenn diese Annahme richtig ist, so würde die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in natürlichen Wässern von Wichtigkeit in bezug auf die Reinigung

der natürlichen Wässer von organischen Substanzen sein. Es wurden deshalb quantitative Versuche über die Einwirkung einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf Harnstoff gemacht, wobei sich ergab, daſs der Harnstoff nach mehreren Stunden dadurch eine schwache Oxydation erleidet. (Chem. N. **54.** 10. 2. Juli. [17. Juni.] London, Chem. Soc.)

Christian Göttig, *Beiträge zur Kenntnis der wasserhaltigen Natriumsulfide.* Durch Behandeln einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat in hochprozentigem Alkohol mit Schwefelwasserstoff entsteht bei einem gewissen Grade der Sättigung mit diesem Gase zunächst die Verbindung $Na_2S + 6H_2O$, darauf, nachdem die Lösung wasserärmer geworden ist, das Hydrat $2Na_2S + 11H_2O$, und unter Umständen das Sulfuret $Na_2S + 5H_2O$, welche Stoffe alle bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes schnell wieder verschwinden. Diese Substanzen verlieren bei Berührung mit annähernd oder ganz wasserfreiem Alkohol allmählich einen Teil ihres Krystallwassers, verwandeln sich dagegen in Alkohol von gröſserem Wassergehalte unter Aufnahme von Wasser und Änderung der Krystallform in die Verbindung $Na_2S + 9H_2O$. Aus hochprozentigem Alkohol umkrystallisiert, entsteht das Sulfuret $Na_2S + 5H_2O$, aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, das Hydrat $Na_2S + 9H_2O$.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine konzentrierte Lösung von Natronhydrat in wasserreichem Alkohol entsteht zuerst unter dem Einflusse der Zersetzungswärme das Hydrat $Na_2S + 6H_2O$, später die Verbindung $Na_2S + 9H_2O$. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 229—37. Aug. Berlin.)

C. Chabrié, *Vorläufige Mitteilung über die Fluorsilikate des Aluminiums und Berylliums.* Berzelius beschreibt das Aluminiumfluosilikat als eine gelatinöse Verbindung, welche beim Glühen zu einer ruſsigen Masse übergeht. Andererseits teilt Attenberg mit, daſs die Kieselfluorwasserstoffsäure mit Berylliumhydrat eine halb durchscheinende Masse giebt, welche bei 100° HFl und Fluorsilicium verliert; die Lösung des Hydrates in der Säure hinterläſst beim Abdampfen einen Sirup.

Der Vf. hat bemerkt, daſs beim Erhitzen von 5 g Aluminiumchlorid mit 100 g Kieselfluorwasserstoffsäure die von Berzelius beobachtete gallertartige Masse entsteht; wenn man aber 0,5 g Chlorid mit 200 g Säure erhitzt, so erhält man bei länger fortgesetztem Sieden nach dem Abkühlen sehr gut ausgebildete Krystalle eines Aluminiumfluorsilikates, welche bei 100° nicht verändert werden. Mit Fluoraluminium erhält man unter denselben Bedingungen Krystalle, welche noch nicht analysiert wurden.

Wird frisch gefälltes Berylliumhydrat mit überschüssiger siedender Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, so entstehen gleichfalls sehr gut ausgebildete Krystalle. (Bull. Par. **46.** 284—85. 20. Aug.)

C. Scheibler, *Über das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockne Kohlensäure.* Vf. hat, übereinstimmend mit Versuchen von Finkener, folgende Resultate erhalten:

1. Wasserfreie Kohlensäure verbindet sich nicht mit den ätzenden, wasserfreien Oxyden der Erdmetalle und ebenso wenig mit den Monohydraten derselben, sowie auch nicht mit dem einfach gewässerten Bariummonohydrat, $Ba(OH)_2 + 1$ aq. 2. Wenn die Erdhydrate $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2 + 1$ aq mehr Wasser enthalten, als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschuſs bei Temperaturen über 100° lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde, aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses dann auch partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten ein, deren Menge um so gröſser ausfällt, je bedeutender das frei gewordene Wasserquantum ist. Die vollständige Überführung der Oxydhydrate in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das frei gewordene Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie für das krystallisierte Hydrat $Sr(OH)_2 + 8$ aq gezeigt wurde. 3. Die Benutzung eines trocknen Kohlensäurestromes, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate zu verwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig. (Scheibl. N. Z. **17.** 63—67.)

T. Klobb, *Verbindungen des Ammoniaks mit metallischen Permanganaten.* Der Vf. beschreibt die Verbindungen $MnO_4Ag + 2NH_3$ und $(MnO_4)_6Co_2 + 12NH_3$. (C. r. **103.** 384—85. [9.*] Aug.)

Clemens Winkler, *Mitteilungen über das Germanium.* Geschichte der Entdeckung. Vorkommen. Verarbeitung des Argyrodits. Mendelejeff's Ekasilicium. Eigenschaften, Verbindungen, Oxyde des Germaniums [Germaniumoxydul, GeO, Germaniumoxyd (Germaniumsäure), GeO_2].

Sulfide (Germaniumsulfür, GeS, Germaniumsulfid, GeS_2). Chloride (Germaniumchlorür, $GeCl_2$, Germaniumchlorid, $GeCl_4$). Germaniumjodid, GeJ_4. Reinigung und Bestimmung des Germaniums. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 177—229. August. [Juli.] Freiberg.)

H. Hager, *Arsenhaltiges Kupfer, seine Verwendung zur Desarsenifizierung der Salzsäure und Prüfung auf Arsengehalt.* *Reinsch's Methode des Arsennachweises.* Die zur Desarsenifizierung der Salzsäure zu benutzenden Kupferblechstreifen müssen äufserlich völlig rein, also frei von Schmutz, also auch metallisch blank sein. Wenn man Kupferblechstreifen, an welche sich das Arsen unter Bildung von Arsenkupfer fest ansetzt, anwendet, so lassen sich dieselben zuvor mittels Reibung mit feuchtem Sande blank scheuern und rein machen. Die mit Arsenbeleg gedeckten Kupferblechstreifen lassen sich ebenfalls durch Scheuern mit Sand reinigen und wieder zur Desarsenifizierung verwenden.

Ferner findet man nirgends erwähnt, dafs das Kupfermetall mitunter Spuren Arsen enthält, dieser Umstand aber der Desarsenifizierung der Salzsäure durch Kupfer nicht entgegensteht, weil das Arsen im Kupfer als Arsenkupfer vertreten ist, und diese Verbindung durch Salzsäure keine Zersetzung oder Veränderung erleidet, dieselbe also von der Salzsäure unberührt bleibt.

Will man in der qualitativen Analyse Kupferblechstreifen zum Nachweise des Arsens anwenden, so gebietet die Vorsicht, sich von dieser Anwendbarkeit zuvor zu überzeugen, und zwar in folgender leichten Weise:

Man stellt den blank gescheuerten Kupferblechstreifen etwa zwei Stunden hindurch in eine völlig chemisch reine, 10—12,5 p. c. Chlorwasserstoff enthaltende Salzsäure, um zu beobachten, ob der von der Salzsäure bedeckte Teil des Kupfers unverändert in der Farbe und auch blank bleibt. Findet dies statt, so ist auch das Kupfer zum Nachweise des Arsens verwendbar. Trotz dieses Blankbleibens kann das Kupfer immer noch Spuren Arsen enthalten. Da das Arsen in dem Kupfer als Arsenkupfer vertreten ist, diese Verbindung aber von der Salzsäure weder zersetzt, noch verändert, von der Säure also nicht berührt wird, so bildet es auch kein Hindernis beim Nachweise des Arsens. In dem Falle, in welchem das Kupfer Arsen auf sich niederschlägt, tritt auch das im Kupfer vertretene Arsen diesem Niederschlage bei und vermehrt entsprechend die Arsenkupfermenge. Wenn man sagt, die von Reinsch entdeckte Arsenprobe mittels Kupfers ist nicht gut anwendbar in der qualitativen Analyse, weil das Kupfer selten völlig arsenfrei sei, so ist damit, wie aus dem Vorerwähnten folgt, eine Ansicht ohne nähere Erwägung ausgesprochen.

Dafs diese Arsenprobe zur quantitativen Analyse nicht verwendbar ist, hat seinen Grund darin, dafs die Arsenkupferverbindung hinsichtlich ihrer Bestandteile quantitativ ungemein stark variiert und zu derselben auch das im Kupfer vertretene Arsenkupfer hinzutritt, schliefslich die akkurate Abscheidung des Arsens aus dem Arsenkupfer mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist.

Wenn man den Kupferblechstreifen auf Anwendbarkeit in der qualitativen Analyse prüft, und man ihn nach zwei Stunden dem Salzsäurebade entzieht, so mufs man ihn sofort in reines Wasser tauchen und mit einem weichen leinenen Läppchen trocken reiben, um ihn dann aufmerksam zu betrachten, ob ein graubraunes Kolorit erkennbar ist. Dieses tritt nur bei einem Kupfer ein, das mehr denn $^1/_2$ p. c. Arsen enthält. Das Kupferblech des Handels wird unter hundert Fällen kaum einmal ein schwaches, graubräunliches Kolorit nach dem Säurebade erkennen lassen. Bei des Vf's. Versuchen ist das immer nur entfernte Spuren Arsen enthaltende Kupfer im kalten Salzsäurebade stets blank verblieben, auch dann, wenn das Säurebad drei bis vier Stunden andauerte.

Eine Spur Arsen enthaltendes Kupfer ist also nach den experimentellen Beobachtungen sowohl zur Desarsenifizierung der Salzsäure, als auch zum Nachweise des Arsens in der qualitativen Analyse stets verwendbar.

Zur Untersuchung des Kupfers auf Arsen wird nach Odling (**63**. 960) in eine kleine Tubulatretorte etwa 1 g des Kupfers in Spänen gegeben, das Kupfer mit Salzsäure übergossen, dann noch eine doppelte Menge als Kupfer, Eisenoxydhydrat oder Eisenchlorid (Ferrichlorid) dazu geschüttet und nun diese Mischung der Destillation unterworfen, jedoch mit Vorsicht, damit nicht ein Überspritzen eintritt. Das Kupfer löst sich, und das Arsen geht als Arsenchlorür (Arsentrichlorid), mit Salzsäure vermischt, über. Das Destillat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Um im Kupfer Arsen zu erkennen, scheint die wenig bekannte und nur von einigen Metallurgen geübte Handprobe im allgemeinen keine schlechte zu sein. Man giebt auf die blanke Kupferfläche einen Tropfen Ätzammon und läfst diesen eine halbe Stunde einwirken. Dann spült man mit Wasser ab, trocknet den Fleck mit weicher Leinwand und bedeckt denselben mit etwa drei Tropfen verdünnter Essigsäure, so dafs der Rand dieses Säurefleckes um 0,5 cm über den Ammoniakfleck hinweg ragt. Man läfst die Essigsäure

zehn Minuten einwirken, spült dann sofort mit Wasser ab und reibt schnell mit weicher Leinwand trocken. Sind starke Spuren Arsen im Kupfer vertreten, so bildet der vormalige Ammonfleck eine graue, unter der Lupe besser in der Farbe erkennbare Fläche. Diese Prozedur erhielt der Vf. vor einem Dezennium von einem Bergwardein mitgeteilt und hat sie auch einigemal mit arsenfreiem und arsenhaltigem Kupfer versucht und das angegebene Resultat erlangt. (Pharm. Centralh. **27**. 439—40.)

Otto Manasse, *Die Vanadate der Erdalkalien.* Ein Beitrag zur Kenntnis vanadinsäurer Salze. Die erste planmäfsige und eingehende Beschreibung einer ganzen Gruppe von Vanadaten wurde von Rammelsberg geliefert; Zweck der vorliegenden Arbeit war der Versuch, die normalen und sauren Vanadate der Erden eingehend zu untersuchen und im Zusammenhange mit einander zu beschreiben.

A. *Bariumsalze: Normales Salz*, $BaV_2O_6 + H_2O$. Das metavanadinsaure Barium ist bereits mehrfach dargestellt und sicher charakterisiert worden. Vf. erhielt es aus dem normalen Kaliumsalze und Chlorbarium; bei der Fällung des zweifach vanadinsauren Kalis mit Chlorbarium wurde es des öfteren als ein gelblichweifses Pulver neben schönen orangeroten Krystallen gewonnen. Es entsteht reichlicher aus konzentrierter, als aus verdünnter Lösung des zweifach vanadinsauren Kalis mit Chlorbarium in der Kälte. — *Fünfdrittelfachsaures Salz*, $Ba_3V_{10}O_{28} + 19H_2O$, wird durch Fällung von zweifach vanadinsaurem Kalium mit löslichen Bariumsalzen erhalten. Der anfangs amorphe, käseartige, rotgelbe Niederschlag verwandelte sich in kurzer Zeit, manchmal unter Abscheidung eines in Bariummetavanadat bestehenden weifslichgelben Pulvers in schöne rotgelbe Krystalle. Im Beginne der Fällung zeigte die überstehende Lauge noch eine rotgelbe Färbung, die nach wenigen Stunden farblos wurde. Wurde die Fällung in sehr verdünnten Lösungen mit Bariumacetat vorgenommen, so dauerte der Übergang des voluminösen Niederschlages in den krystallinischen Zustand mitunter tagelang. Eine ungefähre Löslichkeitsbestimmung des Salzes in Wasser ergab das Verhältnis 1 : 5000. Man erhält das Salz in prachtvollen roten, prismatischen Krystallen, sobald gleiche Äquivalente von Kaliumdivanadat und Chlorbarium in mäfsiger Verdünnung mit einem grofsen Überschusse von Essigsäure (spez. Gewicht = 1,065) versetzt werden. Das *Drittel-* oder *Orthovanadat*, $Ba_3V_2O_8$, konnte wegen seiner aufserordentlichen Unbeständigkeit nicht erhalten werden, da es bei seiner Bildung sofort sich zersetzt zu Bariumpyrovanadat und Bariumhydroxyd, $Ba_3V_2O_8 + H_2O = Ba(HO)_2 + Ba_2V_2O_7$.

B. *Strontiumsalze:* Beschrieben werden das *normale Salz*, $SrV_2O_6 + 4H_2O$, das *vierdrittelfachsaure Salz*, $Sr_3V_8O_{23} + 14H_2O$, das *siebenviertelfachsaure Salz*, $Sr_8V_{14}O_{39} + 30H_2O$, das *vierfach vanadinsaure Strontium*, $SrV_8O_{21} + 11H_2O$. Läfst man Kaliumdivanadat und Chlorstrontium nicht aus verdünnter Lösung auskrystallisieren, so bilden sich Doppelverbindungen von saurem Strontium und Kalisalz. Vf. erhielt und beschrieb das *siebenviertelfach vanadinsaure* Strontium-Kalium α und β, $K_8V_{14}O_{39} + 20H_2O + 3(Sr_4V_{14}O_{39} + 20H_2O)$, und $3(Sr_4V_{14}O_{39} + 30H_2O) + K_8V_{14}O_{39} + 30H_2O$, und ein γ-Salz, $K_8V_{14}O_{39} + 18H_2O + Sr_4V_{14}O_{39} + 18H_2O$, ferner *fünfhalbfach vanadinsaures* Kalium, $K_4V_{10}O_{27} + 12H_2O$.

C. *Calciumsalze.* Durch Wechselwirkung von normalem Kaliumvanadat mit Chlorcalcium und freiwillige Verdunstung der Lösung erhielt man das *normale Salz*, $CaV_2O_6 + 4H_2O$; das *vierdrittelfachsaure Salz*, $Ca_3V_8O_{23} + 15H_2O$, wurde aus gleichen Äquivalenten von Kaliumdivanadat und Chlorcalcium mit einem Überschusse von Essigsäure gewonnen; das *zweifach saure Salz*, $CaV_4O_{11} + 6H_2O$, entstand bei freiwilliger Verdunstung gleicher Äquivalente von Kaliumdivanadat mit Chlorcalcium aus ziemlich konzentrierter Lösung als schön rote Krystallkruste. Das *siebendrittelfachsaure* Salz, $Ca_3V_{14}O_{38} + 7H_2O$, scheidet sich beim Umkrystallisieren des *achtdrittelfachsauren* Salzes, $Ca_3V_{16}O_{43} + 26H_2O$, in heifsem Wasser aus. Das *zweifach vanadinsaure Calcium-Kalium*, $CaV_4O_{11} + 4K_2V_4O_{11} + 22H_2O$, wurde aus der Mutterlauge des achtdrittelfachsauren Salzes beim Eindampfen derselben mit etwas Essigsäure gewonnen.

D. *Magnesiumsalze:* Dargestellt wurden das *normale Salz*, $MgV_2O_6 + 6H_2O$, durch Kochen von fein gepulverter Vanadinsäure mit einem Überschusse von Magnesia alba, das *anderthalbfachsaure Salz*, $2(Mg_2V_6O_{17}) + 19H_2O$, und das *fünfdrittelfach vanadinsaure* Magnesium, $Mg_3V_{10}O_{28} + 28H_2O$.

Bei der Darstellung der aufgezählten sauren Salze ist man auf die Anwendung der Essigsäure beschränkt, da Mineralsäure sofortige Zerlegung erzeugt. Übergiefst man das normale oder saure Bariumvanadat mit wenigen Tropfen Salpetersäure, so erhält man neben Bariumnitrat das Vanadinsäurehydrat $H_2V_2O_6$, welches eine gröfsere Löslichkeit besitzt, als die gepulverte, krystallisierte Vanadinsäure und aus den Strontium-, Calcium- und Magnesiumvanadaten reiner, als aus dem Bariumsalze gewonnen werden kann.

Schwefelsäure verhält sich wie Salpetersäure; dafs die Anwendung von Salzsäure ausgeschlossen ist, wird durch ihre reduzierende Wirkung auf die vanadinsauren Salze veranlafst.

Vf. beschreibt alsdann die von ihm eingeschlagenen Methoden der Analyse der Erdvanadate, wobei die Bestimmung der Vanadinsäure auf titrimetrischem Wege geschah. Sie beruht auf der Reduktion der Vanadinsäure und Titrierung des erhaltenen Oxydes mit Permanganat. Die Reduktion der Vanadinsäure mit schwefliger Säure ohne Durchleiten von Kohlensäure liefert keine so guten Resultate, als diejenige mit Durchleiten von Kohlensäure oder die Reduktion durch Schwefelwasserstoff.

Zuletzt giebt Vf. eine Übersicht der Resultate, welche bei der krystallographischen Bestimmung der meſsbaren Vanadate durch FOCK erhalten wurden, und bespricht die Bildung *vanadinsaurer Vanadinoxyde*, von denen er die Verbindung von der Zusammensetzung V_8O_{17} durch Auflösen oxydhaltiger Vanadinsäure in Kalilauge als dunkelblaues, fast schwarzes Pulver von metallischem Glanze mehrfach erhalten hat. Man kann die Verbindung als ein Gemisch betrachten von $V_2O_5 + 3V_2O_4$ oder von $V_4O_9 + 2V_2O_4$. (Inaug.-Dissert. 28. Juli 1886. II. Chem. Laborat. der Univers. Berlin.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

J. Schmieder, *Über die chemischen Bestandteile des Polyporus officinal. (Agaricus alb. der Officinen.)* Der Aschengehalt beträgt 1,081 p. c.; die Asche wurde analysiert (vergl. Original). Der Stickstoffgehalt wurde gleich 1,917 gefunden. Bei der Destillation des Pilzes mit Kalkmilch tritt Methylamin auf.

1. *Petrolätherauszug*: Ein Weichharz, $C_{15}H_{20}O_4$, ein flüssiges Fett: bestehend aus einem beim Stehen aus dem Fette auskrystallisierenden Körper: Agaricol, $C_{10}H_{15}OH$, welches mit P_2S_5 erhitzt, $C_{10}H_{15}SH$ und $(C_{10}H_{15})_2S$, und bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure giebt; Cholesterin; Cetylalkohol; zwei feste Kohlenwasserstoffe, $C_{29}H_{54}$ und $C_{22}H_{46}$, ein flüssiger, aromatischer Alkohol, $C_9H_{18}O$, eine harzartige Substanz, $C_{11}H_{18}O$, eine Fettsäure von der Formel $C_{14}H_{24}O_2$, eine der Ricinölsäure isomere, wenn nicht sogar identische Fettsäure, $C_{18}H_{34}O_3$.

2. Wässeriger Auszug, Glykose, oxalsaures Eisen, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, Äpfelsäure, Gerbsäure.

3. *Salzsäureauszug.* Eine in Zwillingskrystallen krystallisierende Säure mit einem Bleigehalte des Bleisalzes von 81,09 p. c. Pb.

4. *Alkoholischer Auszug:* α-Harz, bestehend aus einem dunklen Harze, $C_{15}H_{24}O_4$, und einem hellen Harze, $C_{17}H_{28}O_3$; β-Harz (Agaricussäure), $C_{14}H_{27}.OH.(COOH)_2.H_2O$; Anhydrid, $C_{14}H_{26}(COOH)_2$; Äther, $C_{14}H_{27}OH(COOC_2H_5)_2.H_2O$; Acetylverbindung, $C_{14}H_{27}(OCH_3CO)(COOH)_2$; γ-Harz, $C_{14}H_{22}O_3$, giebt unter Wasserabspaltung einen sublimierenden Körper, $C_{14}H_{20}O_2$; δ-Harz (Säure), $C_{12}H_{22}O_4$.

5. *Alkalischer Auszug*, enthält einen stickstoffhaltigen Körper, höchst wahrscheinlich einen Eiweiſskörper.

6. *Rückstand:* Cellulose.

(Arch. Pharm. [3.] **24**. 641—68. Mitte August. Breslau.)

Heinrich Putz, *Die Reduktion der Kohlensäure im pflanzlichen Organismus. Studien und Versuche:* Die Hauptabteilungen dieser Schrift sind folgende: I. Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur. Ansichten von LIEBIG, ZÖLLER, ROCHLEDER, BAEYER, ERLENMEYER, KRAUSE, SACHSSE, SACHS, PRINGSHEIM, TIMIRIAZEFF u. a. II. Ist Kohlensäure eine lichtempfindliche Verbindung? III. Die Bildung der Reduktionsprodukte aus der Kohlensäure und die Abscheidung des Sauerstoffes müssen in der Zelle räumlich getrennte Vorgänge sein. Neue Hypothese. IV. Die Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff. V. Beziehungen des Lichtes zur Elektrizität.

Zum Schlusse giebt Vf. die Übersicht:

1. Die bisher von den verschiedenen Forschern kundgegebenen Ansichten über die Mechanik der Kohlensäurereduktion in der mit Chlorophyll ausgestatteten Pflanzenzelle können zur Zeit noch nicht durch erfahrungsgemäſse Thatsachen genügend gestützt werden, um eine Theorie zu begründen.

2. Die Kohlensäure wird weder für sich noch bei Gegenwart leicht oxydierbarer Verbindungen (Sensibilisatoren) durch das Licht zersetzt.

3. Die Thatsache, dafs die mit Chlorophyll ausgestattete Zelle Sauerstoff ausscheidet, obwohl in jeder Zelle sehr leicht oxydierbare Verbindungen vorhanden sind, und obwohl der aus einer Verbindung austretende Sauerstoff bei Gegenwart oxydierbarer Elemente

oder Verbindungen sich gewöhnlich mit diesen verbindet, wird begreiflich, wenn die Bildung der Reduktionsprodukte aus der Kohlensäure und die Abscheidung des Sauerstoffes räumlich getrennte Vorgänge in der Zelle sind.

4. Von allen uns bekannten Kraftformen ist die Elektrizität die einzige, durch welche chemische Verbindungen so zerlegt werden, dafs die Bestandteile an verschiedenen Orten auftreten.

5. Die Umwandlung von Licht in Elektrizität erscheint nicht nur theoretisch möglich, sondern es sind auch bereits Thatsachen bekannt, denen diese Energiewandlung zu grunde zu liegen scheint.

6. Dafs Kohlensäure durch den Strom in der Zelle zerlegt wird, ist nicht anzunehmen, sondern Wasser und Salze werden zersetzt. Der hierdurch gelieferte Wasserstoff ist das reduzierende Agens in der Zelle.

7. Für die Möglichkeit der Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff unter bestimmten Verhältnissen liegen bereits Beweise vor.

8. Die mit Chlorophyll ausgestattete Zelle wäre demgemäfs als ein photoelektrisches System anzusprechen.

9. Die künftige experimentelle Prüfung dieser neuen Hypothese schliefst in sich: a. den Nachweis eines elektrischen Stromes in der Zelle bei Einwirkung des Lichtes; b. die Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff unter möglichst analogen Verhältnissen, wie sie in der Pflanzenzelle anzunehmen sind; c. die Umwandlung von Licht in Elektrizität durch irgend ein künstliches System, welches einer Pflanzenzelle analog ist. (Sep.-Abdr. aus dem Jahresber. des Königl. Lyceums zu Passau am Schlusse des Schuljahres 1885—1886.)

Dehérain und **Maquenne**, *Über die Absorption der Kohlensäure durch die Blätter.* (C. r. **103**. 167—69. [12.*] Juli.)

Heinrich Citron, *Über Mucin im Harn.* Essigsäure giebt öfters im klar filtrierenden Urin einen im Überschusse des Reagens unlöslichen Niederschlag eines Körpers, welcher Eiweifsreaktionen zeigt, besonders in zersetzten und alkalisch gewordenen Urinen bei Blasenkatarrh auftritt und wahrscheinlich ein Zerfallsprodukt der Zellensubstanz (Nucleïn) ist. Ein ähnlicher Körper kommt auch bei echter Albuminurie vor, oder in Urinen, die gewöhnliche Eiweifskörper nicht enthalten. Eine durch Essigsäure im Urin erzeugte und im Überschusse unlösliche Fällung darf, auch wenn sie nicht von Harnsäure herrührt, nicht auf Mucin bezogen werden.

Mucin kommt bei Blasenkatarrh im unzersetzten Urin überhaupt nicht, im zersetzten vielleicht in den allergeringfügigsten, dem chemischen Nachweise so gut wie entzogenen Spuren vor. (Inaug.-Dissert. 21. Juli 1886. Berlin.)

F. Hoppe-Seyler, *Über die Gärung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure.* II. *Der Zerfall der Cellulose durch Gärung unter Bildung von Methan und Kohlensäure und die Erscheinungen, welche dieser Prozefs veranlafst.* Der Vf. hat Glaskolben nahezu vollständig mit Schlamm aus Flüssen, Kloaken, Sümpfen etc. und der erforderlichen Menge Wasser gefüllt, den Hals derselben zu einer feinen Röhre ausgezogen und dieselbe passend abwärts und am Ende wieder aufwärts gebogen, so dafs die freie Mündung unter Quecksilber gebracht, das Auffangen der entwickelten Gase leicht und vollständig gestattete. Bei nicht zu niedriger Temperatur geht dann meist lange Zeit eine Gasentwicklung vor sich, indem der Gehalt des Gases an Kohlensäure immer höher steigt, der Stickstoff aber nach und nach ganz abnimmt. Zuletzt tritt meistens eine Entwicklung nahezu gleicher Volume von Kohlensäure und Sumpfgas (Methan) auf.

Aus dem Illflusse in Strafsburg entnommener Schlamm entwickelte in offener Schale unter Wasser Gasgemische, welche aus Methan und Stickstoff bestanden und nur 0,6 bis 2 p. c. Kohlensäure enthielten. Ein Teil dieses Schlammes wurde in der vorerwähnten Weise in Glaskolben eingeschlossen und im Dunkeln erhalten. Die auftretenden Gase bestanden aus Kohlensäure, Methan und wenig Stickstoff, deren Verhältnis mit der Dauer der Fäulnis sich änderte:

	4 Tage	7 Tage	14 Tage	40 Tage	121 Tage
CO_2	16,80	21,75	25,79	28,82	37,69
CH_4	79,38	77,34	74,21	71,18	62,31
N_2	3,85	0,91	—	—	—

Als an Stelle des destillierten Wassers Nordseewasser zur Füllung verwendet wurde, ging die Gasentwicklung etwas langsamer vor sich. Indessen war bei der Untersuchung zu konstatieren, dafs die Gegenwart der Seesalze die Methangärung nicht erheblich beeinflufste.

Bei einem gleichen Versuche, mit Wasser aus dem toten Meere ausgeführt, wurde eine Gasentwickelung nicht erhalten. Es ist eine alte Annahme, dafs es vegetabilische Reste sind, welche im Schlamme bei der Gärung die Bildung von Sumpfgas und Kohlensäure verursachen.

Von Mitscherlich und von van Tieghem sind Beobachtungen gemacht worden, dafs die Cellulose durch Gärungsprozesse, vermittelt durch Mikroorganismen, gelöst und zersetzt werde. Später hat Popoff Versuche angestellt, durch welche der Zusammenhang zwischen fermentativer Zerlegung von Cellulose und Entwicklung von Methan und Kohlensäure wahrscheinlich gemacht wurde. Auch hat Tappeiner Versuche veröffentlicht, aus denen der Schlufs abgeleitet wird, dafs Cellulose unter Bildung von Kohlensäure, Sumpfgas, Wasserstoff und anderer Substanzen durch gewisse Fermente zerlegt werde. Durch Vergleichung dreier gleichzeitig begonnener und gleich lange durchgeführter Versuche mit Flufsschlamm in gleichen Quantitäten, sterilisiertem Papiere und sterilisierten Gefäfsen und gut ausgekochtem, destilliertem Wasser ist es Hoppe-Seyler gelungen, festzustellen, welche Art von Spaltpilzen nach Form, Gröfse und Verhalten gegen Reagenzien die Entwicklung von Kohlensäure und Sumpfgas aus Papier (also reiner Cellulose) bewirkt. Es ging aus den Versuchen des Vf's. hervor, dafs die Zerlegung der Cellulose in Sumpfgas und Kohlensäure nur so weit und in dem Mafse stattfand, als sich in der vergärenden Flüssigkeit lebende Bakterien von bestimmter Form vorfanden. Diese Bakterien zeigten keine erkennbare Verschiedenheit von der als Amylobakter von van Tieghem bezeichneten Spaltpilzform. Neben diesen Gasen waren bei der Zerlegung des Papieres nur Spuren löslicher Stoffe entstanden, die Bildung von Huminsubstanzen konnte nie beobachtet werden. Es bleibt somit keine andere Möglichkeit der Erklärung, als dafs die Cellulose unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser ($C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$) in ein zuckerartiges Kohlehydrat übergeht, welches mit oder ohne Bildung weiterer Zwischenprodukte zu gleichen Volumen Kohlensäure und Sumpfgas zerfällt, entsprechend der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 3CO_2 + 3CH_4$. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 401—40; Naturf. **19.** 365—366.)

L. Garnier, *Über die physiologische Rolle des Lungengewebes bei der Ausatmung der Kohlensäure.* Die Aufnahme von Sauerstoff durch das venöse Blut in den Lungen erklärt sich leicht, da der Sauerstoff des arteriellen Blutes seiner ganzen Menge nach ($\frac{14}{15}$ bei den Versuchen von P. Bert) gebunden wird, selbst wenn die Tension dieses Gases in der Lungenluft bedeutend geringer als die in der atmosphärischen Luft ist. Nicht so ist es mit der Entwicklung der Kohlensäure aus dem venösen Blute. Abgesehen davon, dafs ihre Spannung in der Lungenluft sehr bedeutend ist (5,4—3,8 p. c.), folgt aus den Untersuchungen von Wolffberg und Nussbaum, dafs die Spannung der Kohlensäure in dem vom Herzen kommenden Blute fast dieselbe ist, als die des freien Gases in den Alveolen; überdies hat Bert gezeigt, dafs das venöse Blut selbst in Berührung mit reiner Luft seine Kohlensäure nur sehr langsam abgiebt, und dafs die Entwicklung im Vakuum nicht viel rascher von statten geht, als bei niedrigem Drucke. Es folgt daraus, dafs die physiologischen Bedingungen für die Ausatmung der Kohlensäure aufserordentlich unvorteilhaft sind, und dafs man deshalb zu der Frage berechtigt ist, ob hierbei nicht chemische Wirkungen intervenieren.

Die Untersuchungen des Vf's. haben zu folgenden Resultaten geführt.

1. Wenn auch aus dem Lungengewebe eine bestimmte Säure nicht extrahiert werden konnte, so konnte doch wenigstens konstatiert werden, dafs man durch Macerieren von zerhackter Lunge mit kaltem Wasser eine Flüssigkeit erhält, welche, obwohl sie mit alkalischem Blute gemengt war, doch immer schwach und deutlich sauer reagierte.

2. Das Lungengewebe reagierte, nachdem es durch Injektion von destilliertem Wasser vollständig von Blut befreit war, schwach sauer, und zwar nicht etwa infolge eines Gehaltes an Kohlensäure.

3. Wurde Ultramarinblau in die Lungen lebender Meerschweinchen injiziert, so entfärbt sich dasselbe nach einer gewissen Zeit innerhalb des Lungenparenchyms. Diese bereits von Dressler angegebene Entfärbung kann nur in Berührung mit einer starken Säure erfolgen; Taurin, Kohlensäure und Basen sind ohne Einwirkung.

Hieraus ergiebt sich also die Schlufsfolgerung, dafs in dem Lungengewebe ein Körper von saurer Funktion vorhanden sein mufs, welcher verschieden vom Taurin ist. Ist dies der Fall, so mufs zwischen dieser Säure und den Carbonaten des venösen Blutes (Dicarbonat und Phosphorcarbonat des Natriums) eine Reaktion stattfinden, welche die Kohlensäure aus letzteren frei abscheidet und dadurch die Spannung derselben beträchtlich über ihre Dissociationsspannung erhöht. (C. r. **103.** 280—81. [16.*] Juli.)

E. Meissl, F. Strohmer und **N. v. Lorenz,** *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Schweines.* (Ztschr. f. Biologie **22.** 63—160.)

C. Umbach, *Über den Einflufs des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung.* Das Antipyrin (Dimethyloxychinizin, $C_{11}H_{12}N_2O$), wird jetzt häufig an Stelle des Chinins als antiseptisches und antipyretisches Mittel gebraucht. Durch die Arbeiten von Binz und von Kerner ist die Wirkung des Chinins auf den Stoffwechsel eingehend klar gelegt worden. Es geht aus denselben hervor, dafs das Chinin die Bildung und Ausscheidung der Harnsäure hemmt und auch die Gesamtstickstoff- und Schwefelsäureausscheidung in merklicher Weise vermindert. Der Vf. hat nun auch das Antipyrin bezüglich seiner Wirkung auf den Stoffwechsel näher untersucht, und zwar an sich selbst. Er kommt zu dem Resultate, dafs auch unter dem Gebrauche des Antipyrins der Gesamtstickstoff des Harns merklich vermindert und hieraus hervorgehend der Stoffwechsel nicht blofs der Respirations-, sondern auch der plastischen Nährmittel verlangsamt wird. (Arch. für exper. Pathol. u. Pharmakol. **21.** 161.)

W. Hesse, *Über Wasserfiltration.* Vf. (**vgl. 85.** 169) hat Versuche mit neuen Asbest- und Thonzellenfiltern angestellt und bediente sich dazu sowohl hohen (0,7—2,8 Atm.) als auch niedrigen (ca. 1 m Wassersäule) Druckes. Die Asbestapparate bestanden im wesentlichen aus zwei mit feiner Drahtgaze überzogenen starken planen und runden Siebplatten, zwischen welchen durch eine Schraubvorrichtung der in feuchtem gequollenem Zustande eingetragene Asbest gewöhnlich im Schraubstock unter Benutzung eines Hebels zusammengeprefst wurde. Der Rand der Siebplatten blieb zur Vermeidung seitlichen Durchtretens von Keimen solid. Von Thonzellen wurden aufser dem Chamberland'schen Fabrikate (**86.** 200) diejenigen der Firma Eugen Hülsmann in Altenbach bei Wurzen benutzt, welche bei gröfster Festigkeit die gröfste Durchlässigkeit besafsen.

Bedingung für das Gelingen sowohl der mit Asbest als der mit Thonzellen angestellten Versuche ist, dafs die Poren des Filters den Keimen den Durchtritt verwehren, dafs also die Keime infolge der Kleinheit der Poren mit den übrigen schwebenden Bestandteilen lediglich auf der Oberfläche des Filters zu Ablagerung kommen, nicht aber in dasselbe eindringen oder gar dasselbe durchdringen.

Während richtig besorgte Asbestfilter stets dauernd keimfrei filtrieren, war dies bei den Thonzellen, namentlich den Chamberland'schen keineswegs der Fall. Nichtsdestoweniger kann man aus zwei Gründen die Thonfilter als den Asbestfiltern gleichwertig hinstellen: 1. Weil die Ergebnisse der Versuche mit Thonzellen — abgesehen von ihrem Verhalten den Wasserkeimen gegenüber — in physikalischer Hinsicht aufserordentlich interessant waren, und 2. weil es nicht zweifelhaft ist, dafs es der Technik in kürzester Zeit gelingen wird, zuverlässig dauernd keimdichte Thonzellen in Masse herzustellen.

Wie zu erwarten, stieg die Menge des Filtrates proportional dem Drucke, ein Verhältnis, welches sich mit der Zeit und zwar um so schneller änderte, je höher der Druck und je unreiner das zu filtrierende Wasser war. Es bildet sich nämlich unter hohem Druck in der Zeiteinheit mit der gröfseren Filtratmenge ein reichlicherer Niederschlag auf dem Filter, und dieser wird um so fester in und auf die Filterporen geprefst, je höher der Druck ist. Aufserdem zeigte es sich, dafs bei Filtration unter hohem Druck die Abnahme des Filtrates anfangs am rapidesten erfolgt, nach und nach aber stetig geringer wird. Die Abnahme des Filtrates tritt bei Asbestfiltern bei weitem rapider ein als bei Thonfiltern, welch letztere weit gleichmäfsiger arbeiten. Dieser Nachteil wird aber dadurch ausgeglichen, dafs, wenn man gleichgrofse Filterflächen in Betracht zieht, die Anfangsleistung bei Asbestfiltern eine ungleich gröfsere ist, als bei Thonfiltern, ein Umstand, welcher grofse praktische Bedeutung hat. Ganz besonders ungünstig für Filtration unter hohem Druck erweist sich Wasser mit reichlichen Beimengungen von Thon und gewissen Huminsubstanzen.

Bei niedrigem Druck (1 m Wassersäule) war unter Berücksichtigung gleich grofser Filterflächen bei Asbestfiltern die Anfangsleistung zwar ungleich höher als bei Thonfiltern, aber es trat ziemlich schnell ein erheblicher Nachlafs ein, so dafs, wenn auch die Restleistung längere Zeit konstant bleibt, es doch verhältnismäfsig umfänglicher und kostspieliger Apparate bedürfen würde, um die erforderlichen Filtratmengen zu erhalten. Dagegen zeichneten sich Thonzellen durch die immerhin bedeutende Gröfse, namentlich aber durch die aufserordentliche Gleichmäfsigkeit ihrer Leistung aus. Die Menge des Filtrates verminderte sich zwar auch bei ihnen im Beginne des Versuches ein wenig, erhielt sich aber dann längere Zeit, Monate hindurch, ganz oder nahezu unverändert. Dabei stellte sich das unerwartete Ergebnis ein, dafs die Leistung von der Beschaffenheit des Wassers ganz oder nahezu unabhängig war.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs sich zur Herstellung von Hausfiltern sowohl komprimierter Asbest als Thonzellen vorzüglich eignen. Bei hohem Druck wird

ein kleiner handlicher mehrkammeriger Asbestapparat am besten leisten, der je nach der Beschaffenheit des Wassers eher oder später neu mit Filterstoff zu beschicken ist. Behufs Filtration unter niedrigem Druck erscheint die Aufstellung großer stabiler Thonzellenapparate, welche äußerst geringe Aufmerksamkeit beanspruchen und monatelang keiner Reinigung bedürfen, am vorteilhaftesten. Als sehr vorteilhaft wird es sich vielleicht herausstellen, das Wasser für das keimdichte Filter in einem der gebräuchlichen besseren Filter, z. B. dem von ARNOLD & SCHIRMER in Berlin hergestellten Patentschnellfilter (System PIEFKE) (**83**. 780), das nötigenfalls täglich regeneriert wird, vorzufiltrieren. — Es muß ferner als höchst wünschenswert, vielleicht als notwendig bezeichnet werden, daß das Filtrat in starkem Strahle abfließt, damit von dessen Aufspeicherung in einem Sammelgefäße, in dem es fortwährend dem Zutritt von Luftkeimen ausgesetzt ist, abgesehen werden kann. (Ztschr. f. Hygieine **1**. 178—192, SCHWARZENBERG.)

Th. Deneke, *Über die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit zu hygieinischen Zwecken.* Um ein rasches und sicheres Urteil über die Luftfeuchtigkeit eines Raumes zu ermöglichen, sind offenbar folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Zur Messung des Wassergehaltes muß uns ein handlicher und nicht leicht veränderlicher Apparat gegeben sein, der in kurzer Zeit ein möglichst genaues Resultat liefert. 2. Die Ergebnisse der Messung müssen in einer Maßeinheit ausgedrückt werden, welche die direkte Vergleichbarkeit verschiedener Resultate gestattet und außerdem den hygieinischen Bedürfnissen dadurch Rechnung trägt, daß sie den eigentlich schädigenden oder bekömmlichen Einfluß der Luftfeuchtigkeit berücksichtigt. 3. Das normalerweise zu verlangende Maß von Luftfeuchtigkeit, bezw. die Grenzen innerhalb deren dieses Maß ohne Beeinträchtigung des Wohlbefindens schwanken darf, müssen so exakt wie möglich festgestellt sein.

Im ersten Teile der Arbeit beleuchtet Vf. die Frage, *welche Methode zur Messung der Luftfeuchtigkeit in der hygieinischen Praxis am besten brauchbar ist*, und hat besonders das *Schleuderpsychrometer* mit der Wägungsmethode, dem REGNAULT'schen Thaupunkthygrometer, dem KOPPE'schen Haarhygrometer und dem AUGUST'schen Psychrometer geprüft.

Als Schleuderpsychrometer wurden zwei in Fünftelgrade geteilte Thermometer benutzt, die ausgezeichnet unter einander übereinstimmten, und an deren oberen Enden durch eine mit einer Öse versehene Messingkapsel geflochtene Schnüre von solcher Länge befestigt waren, daß die Entfernung von der Handhabe bis zum Gefäße der Thermometer 1 m betrug. Die Kugel des einen Thermometers wurde mit einer doppelten Lage Mousselin umwickelt und vor dem Gebrauche in destilliertes Wasser getaucht. Die so aufgenommene Wassermenge genügt nachweislich für mehrere Bestimmungen. Zuerst wurde das trockne und dann das feuchte Thermometer geschwungen, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß in jeder Sekunde eine Umdrehung vollendet war. 100 Kreisschwingungen reichten unter allen Umständen aus, um jedes der Thermometer auf einen festen Stand kommen zu lassen, den es durch weitere Schwingungen nicht änderte. Die Ablesungen müssen unter nicht zu starker Annäherung der Thermometer an den Körper vorgenommen werden, weshalb auch die Teilung der Skala möglichst deutlich sein muß. Da der Radius des Schwingungskreises 1 m mißt und in der Sekunde eine Schwingung gemacht wird, so beträgt die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Thermometergefäß bewegt, etwa 6,3 m pro Sekunde; dies entspricht etwa der mittleren Windgeschwindigkeit im Freien. Die Konstande A in der zur Berechnung der Feuchtigkeit von REGNAULT angegebenen Formel wurde für das Schleuderpsychrometer zu 0,000 706 gefunden.

Die Vorzüge des Schleuderpsychrometers für den Gebrauch in der hygieinischen Praxis lassen sich den angestellten Versuchen zufolge folgendermaßen zusammenfassen: 1. Das Schleuderpsychrometer ist das handlichste, am leichtesten transportable und weitaus billigste der für eine Bestimmung der Luftfeuchtigkeit verwendbaren Apparate. 2. Die Handhabung und Ablesung ist so einfach, daß sie auch von Laien sehr leicht erlernt werden kann; dabei dauert eine Messung nur vier oder fünf Minuten. 3. Die Resultate sind genauer als die aller übrigen zu raschen Messungen verwendbaren Instrumente. Dieses Psychrometer ist daher auch zu wissenschaftlichen Untersuchungen in allen den Fällen anzuwenden, wo die Benutzung der Wägungsmethode oder die Bestimmung mit REGNAULT's Hygrometer aus äußeren Gründen auf Schwierigkeiten stößt. 4. Das Schleuderpsychrometer zeigt keinerlei Schwankungen und Veränderungen seiner Leistungsfähigkeit. 5. Seine Angaben in bewohnten Räumen entsprechen am besten der mittleren Zusammensetzung der den Menschen umgebenden Luftschicht. 6. Es ist durch die leichte Ausführbarkeit wiederholter Bestimmungen am besten geeignet, örtliche und zeitliche Differenzen in der Beschaffenheit der Luft aufzudecken. 7. Da man bei der Messung mit dem Schleuderpsychrometer gleichzeitig die richtige Lufttemperatur erhält, da aber diese bei allen anderen Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung gleichzeitig bekannt sein muß und in korrekter Weise meist nur durch das Schleuderthermometer er-

mittelt werden kann, so ist der Zeitverlust bei der einzelnen Bestimmung im Grunde nur zur Hälfte auf Rechnung der Feuchtigkeitsmessung zu setzen, und das Schleuderpsychrometer ist um so mehr den anderen Instrumenten an Kürze der Beobachtungsdauer überlegen. Dasselbe füllt somit die Lücke, welche durch das Fehlen eines für hygieinische Zwecke brauchbaren Instruments zur Messung der Luftfeuchtigkeit bestand in völlig befriedigender Weise aus.

Für die *hygieinische Beurteilung der Luftfeuchtigkeit* sowohl im Freien, wie in geschlossenen Räumen hält Vf. das Sättigungsdefizit entschieden für den korrektesten und geeignetsten Mafsstab. Für manche Fälle ist selbstverständlich auch die Kenntnis der absoluten und der relativen Feuchtigkeit von Wert; aber die überwiegende Mehrzahl der hygieinischen Fragen erfordert nur ein Urteil über die austrocknende Wirkung der Luft, und dies wird allein von dem Sättigungsdefizit richtig angezeigt. Für diese Angaben ist aber das Schleuderpsychrometer in gleicher Weise geeignet, wie die übrigen Apparate, und wird sich die Rechnung noch einfacher gestalten, wenn erst für den Gebrauch des Schleuderpsychrometers Tafeln herausgegeben sein werden, in welchen die Zahlen für das Sättigungsdefizit aus dem Stande des trocknen Thermometers und aus der Temperaturdifferenz zwischen trocknem und feuchtem Thermometer einfach abgelesen werden können. Aber auch vorläufig ist die Berechnung durch Subtraktion der in üblicher Weise gefundenen absoluten Feuchtigkeit von der dem trocknen Thermometer entsprechenden maximalen Dampfspannung leicht auszuführen.

Schliefslich sucht Vf. die Frage zu beantworten, welcher Grad von Luftfeuchtigkeit als Norm für geheizte Räume aufzustellen sei, und nimmt als äufserste Grenze dafür 8,0—9,0 mm an. Bestimmt man in der Praxis die Werte des Sättigungsdefizits, die in geheizten Räumen vorkommen, so gelangt man oft zu Zahlen, wie sie sich fast nur in einem Wüstenklima wiederfinden. Messungen, die teils in Privatwohnungen mit Lokal- und Zentralheizungen, teils in dem mit Luftheizung versehenen Gymnasium zu Göttingen vorgenommen wurden, ergaben häufig ein Sättigungsdefizit von 12—16 mm, in einzelnen Fällen bis zu 18 mm. Eine sichere Norm für die zulässigen Grade der Luftfeuchtigkeit wird sich allerdings erst aufstellen lassen, wenn eine gröfsere Zahl von Beobachtungen aus der Praxis vorliegen wird. (Ztschr. für Hygieine 1. 47—75. Hygieinisches Institut Göttingen.)

Ernst von Cochenhausen, *Die Reinigung des Wassers mit Berücksichtigung seiner Verwendung in der Textilindustrie, nebst Beiträgen zur technischen Wasseranalyse.* Der Vf. hat verschiedene bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagene Methoden geprüft und ist zu folgenden Resultaten gekommen.

Während das nach den Methoden von de Haen und Bohlig gereinigte Wasser nur zur Kesselspeisung verwendet werden kann, liefert die von Stingl verbesserte Wasserreinigungsmethode von Schulze, besonders bei Anwendung des Klärapparates von Stingl, ein Wasser, welches zu allen Verwendungsarten, welche in der Textilindustrie in Betracht kommen, brauchbar ist. Die Kosten des letzteren Prozesses sind geringer als diejenigen, welche durch die Anwendung der beiden ersteren Prozesse verursacht werden.

Wenn ein Wasser freie Säuren enthält, so kann die Reinigung desselben nur nach der Schulze-Stingl'schen Methode ausgeführt werden, da durch Anwendung der Methoden von de Haen und Bohlig die Härte des Wassers in vielen Fällen erhöht wird.

Die Abscheidung der als Carbonat in dem Wasser gelösten Magnesia gelingt ebenso vollständig durch Anwendung von Kalk als durch Ätznatron, wenn man die erforderlichen Kalkmengen nach der Formelgleichung:

$$MgCO_3.CO_2 + 2CaO_2H_2 = MgO_2H_2 + 2CaCO_3 + H_2O$$

berechnet. Durch Anwendung von Kalk anstatt des Ätznatrons vermeidet man den Nachteil, dafs, wenn grofse Mengen von kohlensaurer Magnesia entfernt werden müssen, das gereinigte Wasser kohlensaures Natron enthält, welches beim Verdampfen starkes Schäumen des Kesselwassers verursacht. Die als Chlorid und als Sulfat vorhandene Magnesia kann jedoch nur durch Ätznatron abgeschieden werden.

Da ein Teil der in dem Wasser enthaltenen organischen Stoffe ebenfalls durch Kalk abgeschieden wird, und die Bestimmung dieser Menge durch Gewichtsanalyse nicht möglich ist, so kann die zur Reinigung erforderliche Menge von Kalk nur durch einen Titrierversuch mit einer Probe des Kalkwassers, welches bei der Reinigung des Wassers im grofsen verwendet wird, ermittelt werden.

Die Bestimmung der Kohlensäure durch Titrieren mit Normalsäure liefert Resultate, welche als Kontrolle bei der Berechnung der durch die quantitative Analyse des Wassers gefundenen Zahlen sehr brauchbar sind.

Die Resultate der Bestimmung der freien Kohlensäure nach Kubel-Tiemann sind

ungenau. Aus diesem Grund giebt die abgekürzte Wasseranalyse nach BOUTRON-BOUDET und TROMMSDORFF falsche Resultate.

Zur Herstellung einer titrierten Seifelösung verwendet man am richtigsten eine gesättigte Gipslösung und zur Ausführung der Härtebestimmung die Wasserprobe, in welcher durch $^1/_{100}$ Normalsäure die Kohlensäure (vorübergehende Härte) bestimmt worden ist, und alle kohlensauren Salze in Sulfate verwandelt worden sind.

Die Löslichkeit des Gipses in Wasser ist bisher deshalb verschieden grofs gefunden worden, weil dieselbe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art des verwendeten Gipses und von der Zeit, welche seit der Darstellung der Lösung verstrichen ist, abhängt. (Osterprogramm der technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz 1886. 1—35.)

R. Schütze, *Über Sauerwasser in der Stärkefabrikation.* Das Abwasser der Stärkefabriken, welche nach dem in Halle a. S. üblichen Verfahren arbeiten, enthält, wie bekannt ist, Essigsäure, Propionsäure, Butter- und Milchsäure, anorganische Salze des Weizens (Phosphate etc.), sowie auch Glykose, Stärke, Eiweifsstoffe und deren Umwandlungsprodukte (Peptone). Alle diese Bestandteile sind unter gewissen Bedingungen gute Nährboden für die Entwicklung niederer Organismen, was vom hygieinischen Standpunkte aus Beachtung verdient. Der französische Gesundheitsrat verbot deshalb auch die Anlage von Fabriken, welche nach dem Sauerverfahren Stärke bereiten. In den Stärkefabriken Halles wird das Sauerwasser der Hauptmenge nach nicht weiter benutzt, sondern direkt dem städtischen Kanalsystem einverleibt. Welche üblen Gerüche hauptsächlich beim Abfliefsenlassen des Sauerwassers sich bemerkbar machen, ist in Halle hinlänglich bekannt. Es mufs aber noch berücksichtigt werden, dafs sich in den Kanälen der Stärkeschlamm (Kleber etc.), den diese Wässer mit sich führen, absetzt, den schon von den häuslichen und anderen Effluvien herrührenden Herd fauliger Gärung vermehrt und so zur Verstärkung der Ausdünstungen nicht unwesentlich beiträgt.

Der Vf. hat im Winter 1884—1885, sowie im Sommer 1885 die Sauerwässer von der Halleschen Stärkefabrik untersucht und zugleich eine andere Versuchsreihe ausgeführt, um eine Methode zur Reinigung der Sauerwässer zu finden, so dafs diese beim Ablaufen frei von üblem Geruch und klar sind, und ferner möglichst wenig stickstoffhaltige Substanz in Lösung enthalten. Die Versuche lehrten, dafs zur Gewinnung von gut verwendbaren Nebenprodukten die schon früher vorgeschlagene Kalkfällung, jedoch bei einer Temperatur von 55° bis höchstens 70° den Vorzug verdient. Man verfährt dabei am zweckmäfsigsten in folgender Weise. Mit Hilfe des Retourdampfes der Dampfmaschine, die ja in fast allen Stärkefabriken in Gebrauch ist, wird das Sauerwasser in einem mit Holzdeckel bedeckten Bottich auf 60—70° erhitzt und dann solange dicke Kalkmilch unter Umrühren mit einem Holze zugefügt, bis ein herausgenommener Tropfen eine Phenolphtaleïnlösung eben rötet, dann fängt man noch soviel Sauerwasser zu, dafs ihre alkalische Reaktion wieder verschwindet. Binnen einer Stunde hat sich der Niederschlag abgesetzt, und nun kann durch Ausziehen der Stöpsel, welche die seitlich am Füllungsbottich angebrachten Löcher verschliefsen, die Flüssigkeit leicht davon getrennt werden. Diese so erhaltenen gelbbraunen Niederschläge wurden nach dem Trocknen weifs. Das gefällte Material ist reich an Rohproteïn (Kleber), und zersetzt sich deshalb nicht an der Luft im feuchten Zustande. Wird die Masse schnell in Säcken geprefst und mit trockenen Mauersteinen von der Hauptmenge der Feuchtigkeit befreit, so läfst sie sich in warmen Räumen trocknen und bewahrt dann ihre Zusammensetzung. Das Trocknen ist jedoch nicht nötig, da das Material, sehr gut mit dem übrigen Futter vermischt, den Schweinen gefüttert werden könnte. Es ist bekannt, dafs in den Stärkefabriken die Schweine sehr häufig mit den Weizenträbern gefüttert werden, die arm an mineralischen Bestandteilen sind und einen Knochenmehlzusatz zum Futter erfahren. Letzteres könnte durch die erhaltene Fällung sehr gut ersetzt werden.

Die durch die Fällung erzielte Menge ist im Durchschnitt nicht sehr erheblich und etwa auf 6 kg pro Kubikmeter zu veranschlagen, was auf sämtliche Halleschen Stärkefabriken pro Jahr ca. 2000 Doppelzentner ausmachen würde. Das Verfahren dürfte sich für gröfsere Betriebsstätten verlohnen, da die Ausgaben für Kalk nur geringe sind, und die in der Fabrik beschäftigten Arbeitskräfte ganz nebenher noch die zur Fällung nötigen Manipulationen bei zweckmäfsiger Einrichtung ausführen können. (Landw. Vers.-Stat. 33. 197—201.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Ditte, *Über die Apatite und Wagnerite.* In dieser zusammenfassenden und vervollständigten Untersuchung früherer Arbeiten (**85.** 93 und 859) spricht sich der Vf. zum Schlufs folgendermafsen aus:

Die natürlichen Apatite und Wagnerite sind Typen einer aufserordentlich zahlreichen Gruppe von Körpern, welche bei gleicher Krystallform ähnliche allgemeine Eigenschaften besitzen. Ihre Zusammensetzung entspricht einer der beiden Formeln $3(3MO, AO_5)MB$, oder $(3MO, AO_5)$ MB; je nachdem es sich um einen Apatit oder Wagnerit handelt, kann A Phosphor, Arsen oder Vanadin und B Chlor, Brom, Jod oder Fluor sein; als M kann eine gewisse Anzahl von Metallen figurieren; neben diese Verbindungen stellen sich andere von komplexerer Zusammensetzung, welche anstatt B zwei Halogene, z. B. Chlor und Fluor enthalten. Das sind die natürlichen Apatite und Wagnerite, sowie gewisse, von H. Sainte-Claire Deville und Caron erhaltene Krystalle. Es steht nichts der Annahme entgegen, dafs Verbindungen von noch komplizierterer Zusammensetzung existieren, in welchen A und B zugleich durch zwei oder mehrere Elemente derselben Familie vertreten sein können. (Am. Chim. Phys. [6] **8.** 502—542.)

Ed. Willm, *Über die Zusammensetzung der Wässer von Bagnères de Luchon (Haute Garonne.)* Der Vf. hat die Wässer von vier verschiedenen Quellen mit folgenden Resultaten analysiert:

	Bayen	Reine	Bosquet	Pré No. 1
	g	g	g	g
Kohlensäure, gebunden	0,0379	0,0352	0,0528	0,0357
„ frei	0,0144	0,0110	—	0,0243
Schwefelnatrium	0,0763	0,0544	0,0586	0,0753
Natriumhyposulfit	0,0038	0,0057	0,0019	0,0045
Chlornatrium	0,0911	0,0772	0,0780	0,0964
Natriumcarbonat	0,0315	0,0074	0,0419	0,0315
Calciumcarbonat	0,0113	0,0267	0,0205	0,0108
Magnesiumcarbonat	0,0017	0,0053	—	Spuren
Magnesiumsilikat	—	—	0,0080	—
Freie Kieselsäure	0,0933	0,0670	0,0748	0,0899
Natriumsulfat	0,0062	0,0456	0,0290	0,0037
Kaliumsulfat	0,0091	0,0079	0,0110	0,0167
Eisenoxyd	0,0021	0,0031	0,0009	0,0010
Thonerde	—	—	0,0003	—
Summe per Liter	0,3264	0,3003	0,3249	0,3298
Trockenrückstand bei 180°	0,3460	0,3164	0,3290	0,3582
Organische Substanz	0,0196	0,0161	0,0041	0,0284
Rückstand, umgewandelt in Sulfate	0,4194	0,3692	0,4194	0,4257
„ berechnet	0,4196	0,3697	0,4170	0,4260
Alkalinität, beobachtet [1]	0,1373	0,1093	0,1410	0,1333
„ berechnet	0,1379	0,1070	0,1401	0,1342

[1] Ausgedrückt in H_2SO_4.

(C. r. **103.** 416—18. [16.*] August.)

J. Ossipow, *Über die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren.* Die durch Destillieren des käuflichen Lupulins mit Wasser übergegangene Flüssigkeit enthält flüchtige Säuren. Personne hatte durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Hopfenöl eine Valeriansäure erhalten. Unter den Produkten der Oxydation des Hopfenöls mittels Chromsäuremischung hat Vf. die Anwesenheit einer Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ nachgewiesen (**84.** 38). Danach war anzunehmen, dafs in der aus Lupulin abdestillierten wässerigen Flüssigkeit mindestens eine Säure von der Formel der Valeriansäure enthalten sei. Vf. sättigte darum das saure Destillat mit kohlensaurem Kali, zersetzte die so erhaltenen Salze mit schwacher Schwefelsäure und destillierte die flüchtigen Säuren ab. Nach dem Ausziehen des Destillats mit Äther erhielt er die Säuren selbst, welche er nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Fraktionierung mit Glinsky's

Dephlegmator unterwarf. Hierbei wurden zwischen 160° und 175° verschiedene Fraktionen gesammelt. Die Säure vom Siedepunkt 162—164° konnte Buttersäure, die von 171—173° Siedepunkt eine der zwei Valeriansäuren — Methyläthyl- oder Isopropylessigsäure sein. Es wurden die Barytsalze dargestellt und analysiert. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 238—240. August, Markow.)

P. Vieth, *Über Vorhandensein und Menge von in Äther löslicher Substanz im Fliefs- und Filtrierpapier.* Der Verf. extrahierte verschiedene Fliefspapiersorten und erhielt 0,314—0,295—0,231 und 0,161 p. c. Ätherextrakt. Dieser Umstand bildet eine wenn auch ziemlich unbedeutende Fehlerquelle bei denjenigen Milchfettbestimmungsmethoden, bei welchen Filtrierpapier in Anwendung gebracht wird, z. B. ADAMS und SOXHLET. (Landw. Vers.-Stat. **33**. 203—6.)

Kleine Mitteilungen.

Die neuesten Fortschritte in der Photographie, von H. VOGEL. Die Fortschritte, welche die Photographie neuerdings zu verzeichnen hat, liegen hauptsächlich in der Anwendung derselben auf Wissenschaft und Kunst, so wird z. B. von Ölgemälden nach der Natur ein photographisches Negativ aufgenommen, welches jetzt leicht möglich ist mittels des hoch entwickelten farbenempfindlichen Verfahrens; die photographisch erlangten Negative werden dann auf mit Asphalt überzogenem Zink kopiert. Da der Asphalt unauflöslich im Lichte wird, so ist nur eine Behandlung der Platte mit ätherischem Öle notwendig, um diejenigen Stellen fortzunehmen, welche nicht vom Lichte getroffen wurden. Die Bildstellen bleiben stehen und bilden einen schützenden Überzug, wenn man die Platte mit Säure netzt. Sie veranlassen also, dafs diese Stellen hoch stehen bleiben, während die Säure die freien Stellen des Metalles einätzt. So erhält man eine Druckplatte, die in die Buchdruckpresse geschoben und mit dem Text abgedruckt werden kann.

Ein anderes in ihrem Prinzip zum teil altes Verfahren, welches aber erst in neuerer Zeit zu der Vollkommenheit erhoben worden, ist das photomechanische Druckverfahren. Dasselbe dient heute in der That in effektvollster Weise der Druckertechnik und wird zu Illustrationen von Buchdruck- und Kunstwerken reichlich verwendet.

Die Aufnahme eines jeden Ölbildes erzeugt, wie jede photographische Naturaufnahme, homogene Halbtöne; unsere Buckdruckerpresse druckt aber nur Striche oder Punkte; deshalb müssen wir die Halbtöne in Striche oder Punkte umsetzen. Diese Übersetzung geschah nun in origineller Weise.

Man legte auf das Original, welches man aufnehmen wollte, oder auf die Platte, welche zur Aufnahme dient, ein feines, durchsichtiges Netzwerk, welches dann gleichsam sämtliche Halbtöne zerrifs. Diese so erhaltenen Negative wurden auf Zink kopiert und erlaubten dann die Ätzung.

Die erste Anwendung eines solchen Netzes geschah durch Geheimrat WEDDING 1864. Die Aufnahmen mifslangen jedoch aus dem neuerdings aufgefundenen Grunde, weil W. ein zu breitmaschiges Netz benutzt hat.

Nun braucht es nicht gerade ein solches Liniennetz zu sein, durch welches man die Halbtöne brechen kann, man kann hierzu auch ein System von zahllosen Punkten anwenden. Die Durchführung dieser Idee hat lange auf sich warten lassen. Heutzutage führt man dieselbe auf folgende Weise aus.

Man nimmt einen grofsen Kasten aus Holz, in diesen verteilt man mittels eines Blasebalges ganz feines Asphaltpulver und schiebt dann eine Kupferplatte hinein, auf welcher sich das Asphaltpulver in zahllosen Pünktchen niederschlägt. Dann zieht man die Platte wieder heraus und erwärmt sie vorsichtig, bis die Asphaltkügelchen schmelzen. Legt man eine solche Platte nun in Salpetersäure, so frifst dieselbe die Platte nur an den nicht mit Asphalt belegten Stellen an und ätzt sie tief.

Verfertigt man jetzt ein Kohlenbild oder Pigmentbild, indem man Leim mit chromsaurem Kali auf Papier aufträgt und das Ganze unter einem Negativ belichtet, so werden die vom Lichte getroffenen Stellen unlöslich in heifsem Wasser. Wenn man daher ein solches Bild mit warmem Wasser entwickelt, so bleiben die nicht belichteten Stellen als Bild zurück. Überträgt man ein solches Bild auf die beschriebene asphaltierte Kupferplatte und giefst eine Ätze, z. B. Eisenchlorid, darauf, so frifst diese durch die dünnen Stellen des Bildes (die Lichter) schnell, durch die dicken langsam hindurch, und das Bild wird ungleich tief geätzt, je nach der mehr oder minder dick aufliegenden Masse, und zwar ätzen sich die Halbtöne gebrochen durch die Asphaltkörnchen ein und werden dadurch druckbar.

Dieses Verfahren der Ätzung durch eine Pigmentschicht auf mit Asphalt gekörnter Platte hat zu hochwichtigen Resultaten geführt. Man verfertigt einerseits damit Hochdruckplatten für die Buchdruckpresse, dann aber auch Tiefdrucke, ähnlich Schwarzkunstblättern. Letztere erzielt man, indem man ein negatives Pigmentbild anwendet; bei einem positiven Pigmentbild bekommt man die schwärzesten Stellen am höchsten, umgekehrt beim Negativ.

Eine von OBERNETTER in München benutzte Methode ist in seiner Art äufserst originell. Es ist bekannt, dafs jedes Negativbild aus metallischem Silber besteht; die Bildhaut kann man leicht vom Glase abnehmen. OBERNETTER nimmt nun diese Bildhaut, legt sie in ein Bad von Salzsäure und chromsaurem Kali, wodurch das Bild in Chlorsilber übergeführt wird. Diese nun weifse Bildhaut, die an verschiedenen Stellen um so stärker mit Chlorsilber getränkt ist, je stärker das Licht gewirkt hat, wird auf eine blank polierte Kupferplatte gelegt; hier frifst das Chlorsilber in das Metall hinein, und zwar um so tiefer, je gröfser die aufliegende Chlorsilberquantität ist.

Durch Einschaltung in eine galvanische Zelle wird diese Ätzung unterstützt, und so entsteht nach einem positiven Bilde eine vertiefte Kupferplatte für Schwarzkunst. Dieser Prozefs ist um so erstaunlicher, als er mit einer Schnelligkeit arbeitet, die geradezu verblüffend ist, dabei ist der Preis bei der photographischen Gesellschaft 75 Pfg., bei OBERNETTER 25 Pfg. für den Quadratzentimeter.

Eine Art von Photolithographie ist der Lichtdruck. Man belichtet eine auf Glas getragene, mit chromsaurem Kali versetzte Leimfläche unter einem Negativ, das Licht wirkt durch die hellen Stellen des Negativs hindurch und macht die davon getroffenen Stellen der Leimfläche fähig, fette Schwärze anzunehmen, welche dann beim Drucke die Schwärze wieder an Papier abgeben. Dieser Lichtdruck ist im französischen Kriege zur Herstellung von Karten vielfach benutzt worden. Jetzt hat man den Lichtdruck mit Farbendruck kombiniert.

HÖSCH verfertigt Lichtdruckplatten in Schwarz nach einem Originalgemälde. Diese übergiebt man Malern, welche in Schwarz die Stellen ausarbeiten, welche das Gelb, Blau, Rot des Originales repräsentieren. Nach diesen neuen Vorlagen fertigt man neue Lichtdruckplatten, die nunmehr mit den der Vorlage entsprechenden Farben eingewalzt und auf dasselbe Blatt abgedruckt werden; so erhält man Farbenlichtdrucke.

Etwas anders ist das Verfahren, welches TROITZSCH für die Publikation der Nationalgallerie verwendet. Hier werden die zuerst erhaltenen Lichtdrucke auf Stein übertragen und der Stein mit der Hand für je eine Farbe retouchiert. Man erhält so eine Reihe von Farbendrucksteinen, die nach einander auf denselben schwarzen Lichtdruck abgedruckt werden. Sehr schön gelungene Blätter von TROITZSCH sind Gabriel Max' Christus, Achenbach's Seestück, Bockelmann's Testamentseröffnung.

Die weiteren Bemerkungen bezüglich des Farbenlichtdruckes haben wir schon Naturf. 19. 268 besprochen. Es möge also darauf verwiesen werden. (Vortrag, gehalten in dem Verein z. Beförd. d. Gewerbefl.; Sitzungsber. 1886. 156; Naturf. 19. 339—40.)

Gerben von Häuten durch Behandlung mit Lösungen von Thonerdesulfat und Natriumdicarbonat vor dem Durchgerben mit vegetabilischen Gerbstoffen, von J. S. BILLWILLER. Die in bekannter Weise eingeweichten, enthaarten und rein gemachten Häute werden abwechselnd mit verdünnten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Natriumdicarbonat behandelt. Diese Operation mufs mehrfach wiederholt werden. Wendet man jedoch eine möglichst neutrale Lösung von schwefelsaurer Thonerde an, so kann man mit konzentrierteren Lösungen arbeiten, und es genügt dann eine einmalige Behandlung mit je einer Lösung. Die so geschwellten und im Innern mit Thonerdehydrat erfüllten Häute werden durch schnelles Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser von dem auf der Hautoberfläche abgeschiedenen Thonerdehydrat befreit und dann in Gerbstoffbrühen ausgegerbt. Dadurch, dafs sich das Thonerdehydrat mit einem Teile des Gerbstoffes zu gerbsaurer Thonerde verbindet, wird der Gerbeprozefs sehr beschleunigt. (D. P.).

Untersuchung von Seifenpulver, von FINKENER. Zur Prüfung von Seifenpulver auf seine Reinheit und Unverfälschtheit ist eine Probeflüssigkeit herzustellen, welche aus gleichen Raumteilen 85 prozentigen Alkohols und konzentrierter Essigsäure durch Mischen erhalten wird. Von dem zu untersuchenden Pulver bringt man in ein Proberohr ungefähr 1 g, giefst von der Probeflüssigkeit 10—15 ccm darauf und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Kochen. Reines Seifenpulver giebt hierbei eine fast klare Lösung; fremde, der Seife beigesetzte Bestandteile setzen sich zu Boden. Man läfst die Flüssigkeit sich vollkommen absetzen, giefst sodann die klar gewordene Flüssigkeit vom Bodensatze ab und setzt derselben Wasser hinzu (das gleiche oder doppelte Volum). Die Fettsäuren der Seife scheiden sich alsbald an der Oberfläche als ölige Masse ab. Beim sogenannten mineralischen Seifenpulver, Talk etc. tritt letztere Erscheinung nicht ein. Dabei ist zu bemerken, dafs auch allenfallsige Beimischungen von kohlensauren Alkalien (Soda), sowie von kohlensauren Erden (Kreide, Magnesia) sich in dem Gemisch von Al-

kohol und Essigsäure vollständig auflösen. In diesem Falle jedoch tritt beim Übergießen des verfälschten Seifenpulvers mit dem Säuregemische ein starkes oder doch deutlich wahrnehmbares Aufbrausen von Kohlensäure ein, wodurch jene Beimengungen angezeigt werden. Dabei ist nur zu beachten, daß auch bei unvermischtem Seifenpulver eine sehr geringe Entwicklung von Kohlensäure in einzelnen Bläschen stattfindet, welche Erscheinung mit der aufbrausenden Entwicklung der Kohlensäure bei absichtlichen Zusätzen sehr verschieden ist. (Mitt. aus d. chem.-techn. Versuchsstat. in Berlin 1886. 113.)

Stückförmige kohlensaure Alkalien zur Entphosphorung des Eisens und Gewinnung des Phosphors, von Bernh. Osann. Die Erfindung besteht darin, die beim Thomasprozesse zu verwendenden alkalischen Zuschläge, insbesondere Soda und Potasche, resp. deren Mischungen mit Eisen- und Manganoxyd, so vorzubereiten und zu formen, daß sie ohne Gefahr massenhaften Verstäubens verwendet werden können. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden kohlensauren Alkalien geschmolzen und dann zu sogen. Kuchelstäben oder zu Kuchen gegossen, welche letztere zu Stücken zerschlagen werden. Handelt es sich um Darstellung der genannten Mischungen, so werden die Alkalien im Flammofen eingeschmolzen und dann in Schlackentöpfe oder Schlackenwagen abgestochen. Der bis zu einer Marke gefüllte Schlackentopf oder Schlackenwagen wird alsdann unter einen Rumpfbehälter gefahren, aus dem, reguliert durch ein Teilungs- oder Zellenrad, stark vorgewärmtes, fein gepulvertes Eisenoxyd, resp. Manganoxyd, dessen Gewicht der abgestochenen Sodamenge und dem zu erzielenden Zusammensetzungsverhältnisse der Mischung entspricht, langsam in die flüssige Soda, resp. Potasche einlaufen gelassen wird. Die Oxyde sinken in der Soda, resp. Potasche unter und bringen den Inhalt des Schlackentopfes oder Wagens zur Erstarrung. Letzterer wird dann entleert und der Schlackenkuchen nach dem Erkalten in Stücke geschlagen, welche ohne weiteres in die Birne gestürzt werden können. Schließlich kann man auch durch Pressen der kohlensauren Alkalien oder der genannten Mischungen die gewünschten Formen erhalten, welche dann nachträglich erhitzt werden müssen. (D. P.).

Inhalt: Billwiller, J. S., Gerben von Häuten 783. — Chabrié, C., Fluorsilikate des Aluminiums und Berylliums 771. — Citron, H., Mucin im Harn 775. — Cochenhausen, E. v., Reinigung des Wassers 779. — Dehérain und Maquenne, Absorption der Kohlensäure durch die Blätter 775. — Deneke, Th., Best. der Luftfeuchtigkeit 778. — Ditte, A., Apatite und Wagnerite 781. — Ebermayer, E., Sauerstoffgehalt der Waldluft 770. — Elloart, A., Reduktion von Kohlensäure durch Cyankalium 770. — Finkener, Unters. von Seifenpulver 783. — Garnier, L., Physiologische Rolle des Lungengewebes 776. — Göttig, Ch., Wasserhaltige Natriumsulfide 771. — Hager, H., Arsenhaltiges Kupfer zur Desarsenifizierung der Salzsäure 772. — Hesse, W., Wasserfiltration 777. — Hoppe-Seyler, F., Gärung der Cellulose 775. — Klobb, F., Verb. des Ammoniaks mit metallischen Permanganaten 771. — Manasse, O., Vanadate der Erdalkalien 773. — Meissl, E., und F. Strohmer und N. v. Lorenz, Stoffwechsel des Schweines 777. — Osann, B., Entphosphorung des Eisens 784. — Ossipow, J., Fettsäuren im Lupulin 781. — Putz, H., Reduktion der Kohlensäure im pflanzlichen Organismus 774. — Raikow, P., Beständiger Wäscher 769. — Ramsay, W., Wasserstoffsuperoxyd in Wässern 770. — Scheibler, C., Verb. der alkalischen Erden gegen trockne Kohlensäure 771. — Schmieder, J., Poliporus officinal. 774. — Schütze, R., Sauerwasser in der Stärkefabrikation 780. — Umbach, C., Einfluß des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung 777. — Vieth, P., Ätherlösliche Substanz im Fließpapiere 782. — Vogel, H., Neue Fortschr. in der Photographie 782. — Walter, J., Verwendung des Phosphorsäureanhydrids 770. — Willm, E., Wässer von Bagnères de Luchon (Haute-Garonne) 781. — Winkler, Cl., Germanium 771.

Druckfehler: S. 753 Z. 4 v. u. statt in lies zu
„ 754 „ 13 v. o. statt x lies α
„ 754 „ 5 v. u. statt unabwendbar lies unanwendbar.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 17 und 18 (Bd. II. Lief. 1 und 2) sind soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Mit einer Beilage von **Oscar Bocksen** in Lichtenhain, betr. Thermometer u. sonstige Glasinstrumente.

No 42. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Oktober 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Gerstmann, *Über Strömung von Flüssigkeitsgemischen und Salzlösungen durch kapillare Röhren.* Aus den Versuchen des Vf's. folgt, daſs die aus den Kapillaren austretende Flüssigkeit eine andere prozentuale Zusammensetzung zeigt, als die aufgegossene; bei einer 30 prozentigen Alkoholmischung z. B. ist der zuerst austretende Alkohol konzentrierter, als der aufgegossene, dann tritt verdünnterer Alkohol aus und dann erst der Alkohol in der Konzentration des aufgegossenen. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daſs an den Wänden der Kapillare erst eine feste Wandschicht aus dem einen Flüssigkeitsbestandteile entsteht, danach eine Wandschicht aus dem anderen Flüssigkeitsbestandteile, und in dem noch frei bleibenden Raume der Kapillare die unveränderte Flüssigkeit durchströmt. Es wurden auf diese Weise untersucht: Kochsalz, verdünnter Alkohol, Oxalsäure, Natronlauge, jedes in mehrfach variierten Konzentrationsgraden; als zu durchströmende Körper wurden angewandt: poröse Thonzellen, gepreſster Quarzsand, Harnleiter vom Pferde; die Versuche fanden statt unter dem Drucke 1. von 250 mm, 2. von $1^1/_2$ m, 3. von $2^1/_2$ m, 4. von $3^1/_2$ m Wasser. Die Wandschichten bildeten sich bei allen diesen Versuchen; die Reihenfolge, in der sie sich bilden, hängt ab auſser von der Natur der durchströmenden Flüssigkeit und des durchströmten Körpers auch von dem Mischungsverhältnisse, z. B. bei 30 p. c. Alkohol bildet sich zunächst der Porenwand eine Wasserschicht und dann die Alkoholschicht; bei 70 p. c. Alkohol tritt das Umgekehrte ein. Ein Einfluſs des Druckes auf die Natur der Erscheinung lieſs sich hier nicht nachweisen. Bei Filtration von Eiweiſslösung lieſs hier überhaupt die Konzentration der auf die Filtervorrichtung gegossenen Lösung auch nach 142 stündigem Strömen nicht erreichen. Die Erscheinung der Wandschichten läſst sich wohl am einfachsten dadurch erklären, daſs die Anziehung der Porenwand zum einen Bestandteil stärker ist als zum anderen, daſs aber mit der Entfernung der Porenwand diese Anziehung zum einen Bestandteil stärker abnimmt als die zum anderen, so daſs bei einer gewissen Entfernung von der Porenwand die Attraktion zu dem vorher schwächer angezogenen Bestandteile überwiegt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 409—10. Berlin.)

August Ebeling, *Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft einiger Thermoelemente aus Metallen und ihren Metallsalzlösungen von der Konzentration der Lösung.* Die Untersuchung ergab folgende Resultate: 1. die elektromotorische Kraft steigt nicht der Temperaturdifferenz beider Kontaktstellen proportional, sondern in stärkerer Weise an. 2. Bei konstanter Temperaturdifferenz nimmt die Thermokraft im allgemeinen mit der Zeit in geringer Weise ab, was jedenfalls durch chemische Prozesse an den Elektroden oder in der Flüssigkeit hervorgerufen ist. 3. Die elektromotorischen Kräfte nehmen nicht immer mit der Konzentration mehr und mehr zu, sondern zeigen auch Maxima und Minima. 4. Für gleiche Säuren liegen diese Maxima an derselben Konzentrationsstelle. (Inaug.-Dissertat. 10. Juli 1886. Berlin.)

H. W. Vogel, *Über chemische Wirkung des Lichtes im allgemeinen.* Die bisherigen

Methoden zur Messung derselben sind nicht mehr ausreichend, seitdem die Thatsache konstatiert ist, dafs es chemisch unwirksame Strahlen nicht giebt. DRAPER hat bereits festgestellt, dafs nur diejenigen Strahlen auf photochemisch zerlegbare Körper wirken, welche von diesen Körpern optisch absorbiert werden. Wenn demnach Silberhaloidsalze, Ferridsalze, Chromate etc. nur für stark brechbare Strahlen empfindlich sind, so liegt der Grund darin, dafs sie ausschliefslich diese Strahlen absorbieren. Anders ist es aber bei Blüten- und Blätterfarbstoffen. Diese werden keineswegs, wie schon HERSCHEL feststellte, durch die stark brechbaren Strahlen am stärksten gebleicht, sondern durch die den Farbstoffen komplementären, z. B. bleicht der blaue Veilchenfarbstoff am besten im gelben Lichte, weil derselbe am besten das gelbe Licht absorbiert. Ebenso ist es bekannt, dafs die Bleichung des Chlorophylls am schnellsten im roten Lichte erfolgt.

Die jetzt am meisten übliche photometrische Methode zur Messung der chemischen Wirkung des Tageslichtes mittels Chlorsilberpapier führt insofern zu total fehlerhaften Resultaten, als Chlorsilber hauptsächlich für violettes Licht empfindlich ist, also nur dieses gemessen wird. Nur daher läfst es sich erklären, dafs bei den heidelberger Messungen bei einer Sonnenhöhe von 12° keine chemische Wirkung des direkten Sonnenlichtes konstatiert werden konnte, während es doch möglich ist, selbst bei Sonnenuntergang Momentphotographien der Sonne zu erhalten, sogar mit den weniger empfindlichen Collodiumplatten. Insofern bedürfen die chemisch photometrischen Methoden dringend einer Verbesserung, namentlich seitdem es dem Vf. gelang, Silberhaloidsalze auch für schwach brechbare Strahlen durch Zusatz solcher Stoffe empfindlich zu machen, welche die schwach brechbaren Strahlen absorbieren. Vf. hat diese Absorptionsmittel optische Sensibilisatoren genannt. Aus ihrer Anwendung ist die farbenempfindliche Photographie der Jetztzeit hervorgegangen. Merkwürdig ist nun, dafs gewisse Farbstoffe, z. B. Cyanin, als optische Sensibilisatoren wirken, andere, wie Phenylblau, welche ähnlich absorbieren, aber nicht. Der Grund dieser Anomalie ist bis jetzt ungenügend bekannt. Neuere Untersuchungen haben nun ergeben, dafs die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe hierbei selbst einen erheblichen Einflufs ausübt. Je lichtempfindlicher dieselben sind, desto kräftiger wirken sie als optische Sensibilisatoren. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 410. Charlottenburg.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Mann, *Der Atomaufbau in den chemischen Verbindungen und sein Einflufs auf die Erscheinungen.* (Berlin 1884. F. HEINICKE.)

M. N. Teplow, *Die Schwingungsknotentheorie der chemischen Verbindungen.* (St. Petersburg, Buchdruckerei der kaiserl. Akad. der Wissensch. 1885.)

H. Le Chatelier, *Über die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes.* (C. r. **103**. 253—55. [26.*] Juli.)

G. Th. Gerlach, *Spezifische Gewichte einiger Lösungen.* Die Bestimmung geschah durch Vergleichen des Gewichtes der Substanz in der Luft mit dem Gewichte eines gleich grofsen Volums verdrängten Petroleums. Die Wägungen wurden mit der hydrostatischen Wage vorgenommen. Das spez. Gewicht des Petroleums war 0,8024 bei 19,5°, Wasser von 19,5° C. = 1 oder 0,8015 bei 19,5° Wasser von 4° C. = 1. Die angeführten spez. Gewichte der festen Körper sind diejenigen bei mittlerer Temperatur (19,5° C.), das Gewicht eines gleich grofsen Volums Wasser bei 4° C. = 1 $\left(\frac{m^0}{4}\right)$ gesetzt.

		$\frac{m^0}{4}$
Geschmolzenes Kaliumacetat . . .	$KC_2H_3O_2$	1,470
Krystallisiertes „ . . .	$KC_2H_3O_2 + H_2O$	1,415
Neutrales weinsaures Kalium . . .	$K_2C_4H_4O_6$	1,942
Entwässerter Tartarus natronatus. . .	$KNaC_4H_4O_6$	1,944
Krystallisiertes Kaliumcarbonat . . .	$K_2CO_3 + 2H_2O$	2,043
„ „ . . .	$K_2CO_3 + 4H_2O$	1,997
Krystall. Manganvitriol . . .	$MnSO_4 + 4H_2O$	2,107
Wasserfr. Natriumhyposulfit . . .	$Na_2S_2O_3$	1,667
Krystallin. Calciumnitrat . . .	$Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$	2,000
Krystallis. Ätznatron . . .	$(Na_2O)_2 + 3H_2O$	1,829
Krystallin. Ätzkali . . .	$K_2O + 3H_2O$	1,987

Essigsaures Kali, $KC_2H_3O_2$, Molekulargew. 97,90. Die eingedampfte Lauge von Kaliumacetat giebt ein Salz von schuppenartigem Gefüge; das geschmolzene Salz ist wasserfrei. Eine verdünnte Lösung bläut unter allen Umständen rotes Lackmuspapier. Fügt man zu einer Lösung des Salzes so lange Essigsäure, bis rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird, so zeigt schon der Geruch, daſs sehr viel freie Essigsäure zugegen ist, und blaues Lackmuspapier wird sehr stark gerötet. Eine Lösung von Kaliumacetat bis zum Siedepunkte 140° eingedampft, setzt Hartkrystalle ab; die sirupdicke Mutterlauge hat das spezifische Gewicht 1,417 bei 20° C. Bis 200° scheint Wasser zu verdampfen, und kann diese Temperatur als Schmelzpunkt des wasserfreien Kaliumacetats angesehen werden. Der Wasserverlust entspricht der Formel $KC_2H_3O_2 + H_2O$. Das spez. Gewicht dieses krystallisierten Salzes ist = 1,415 (Wasser von 4° = 1). Eine Lösung von Kaliumacetat bis zum Siedepunkte 135° abgedampft, scheidet bei mittlerer Temperatur (20°) beim Stehen sehr zerflieſsliche, seideglänzende Krystalle aus; das spez. Gewicht der Mutterlauge ist bei 20° = 1,373.

Die Krystalle schwimmen in der Mutterlauge, haben also nahezu dasselbe spezifische Gewicht und scheinen einen gröſseren Krystallwassergehalt als die beschriebenen harten Krystalle zu haben. So leicht diese krystallisierten Salze von essigsaurem Kali auf dem Trichter in der anhängenden feuchten Mutterlauge zerflieſsen, so beständig sind diese Salze, wenn sie, von Feuchtigkeit befreit, in trocknen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Eine Lösung von essigsaurem Kali bis zum Siedepunkte 130° abgedampft, scheidet beim Erkalten auf 20° keine Krystalle aus. Wurde aber auf der Oberfläche der ruhigen Flüssigkeit ein bis zwei Tropfen konzentrierte Essigsäure getröpfelt, so überzog sich sofort die Oberfläche der Lösung von diesem Punkte aus mit einer strahligen, seideglänzenden Krystallhaut von saurem essigsauren Kali.

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen wasserfreien Kaliumacetats beträgt 1,470 (Wasser von 4° = 1). Es wurde essigsaures Kalium bei 200° geschmolzen und die geschmolzene und noch warm samt dem Platintiegel gewogene Masse unter Petroleum erstarren gelassen, weil das erstarrende essigsaure Kali beim Erkalten anderenfalls wegen seines blätterigen Gefüges viel Luft einschlieſst. Die spezifischen Gewichte der Lösungen von essigsaurem Kali betrugen:

Gewichtsteile wasserfreies, essigs. Kali in 100 Tln. der Lösung	Spez. Gewicht bei 17,5° (Wasser von 17,5° = 1)	Differenzen
0	1,000	
		490
10	1,0490	
		515
20	1,1005	
		540
30	1,1545	
		560
40	1,2105	
		580
50	1,2685	
		600
60	1,3285	
Mutterlauge . .	1,43	

Essigsaures Natron, $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ (Mutterlauge = 1,170 spez. Gewicht):

Gewichtsteile krystallisiertes Salz in 100 Tln. der Lösung	Gewichtsteile wasserfr. Salz $NaC_2H_3O_2$ in 100 Tln. der Lösung	Spez. Gew. bei 17,5° Wasser von 17,5° = 1	Differenzen
0	0	1,000	
			15
5	3,015	1,015	
			16
10	6,030	1,031	
			16
15	9,045	1,047	
			16
20	12,060	1,063	
			16,5
25	15,070	1,0795	

Neutrales weinsaures Kali:

100 Gewichtsteile in 100 Tln. der Lösung	Spez. Gewicht bei 17,5° (Wasser von 17,5° = 1)	Differenzen
0	1,0000	
10	1,0650	650
20	1,1350	700
30	1,2110	760
40	1,2930	820
50	1,3815	885
Mutterlauge . .	1,496	

Tartarus natronatus, $NaKC_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Gewichtsteile in 100 Tln. der Lösung		Spez. Gew. bei 17,5°	Differenzen
Krystallisiertes Salz	Wasserfreies Salz	(Wasser von 17,5° = 1)	
0	0	1,0000	
10	7,448	1,0510	510
20	14,896	1,1050	540
30	22,344	1,1620	570
40	29,792	1,2230	610
50	37,240	1,2890	660

Kohlensaures Kali: Eine Lösung, die bei 120° siedet, läfst beim Stehen tafelförmige, zugespitzte Krystalle fallen. Die Mutterlauge hat ein spez. Gewicht bei 25° C. von 1,56. Das spez. Gewicht dieser Krystalle $K_2CO_3 + 2H_2O$ betrug 2,043 (Wasser von 4° = 1). Vf. kann den Ansichten derjenigen nicht beistimmen, welche annehmen, dafs das unter normalen Verhältnissen krystallisierte Kaliumcarbonat der Formel $(K_2CO_3)_2 + 3H_2O$ entspreche, ein Salz, welches dem Vf. nicht gelang, darzustellen. Dagegen war es möglich, das Salz $K_2CO_3 + 4H_2O$ zu erhalten, und es ist wohl möglich, dafs man aus verdünnten Lösungen in der Frostkälte Krystalle mit noch höherem Krystallwassergehalte erhalten wird.

Kalialaun:

Gewichtsteile Alaun in 100 Tln. der Lösung		Spez. Gew. bei 17,5°	Differenzen
Krystallisierter	Wasserfreier	(Wasser von 17,5° = 1)	
0	0	1,0000	
4	2,1792	1,0205	205
8	4,3584	1,0415	210
12	6,5376	1,0635	220
13	0,0824	1,0690	

Eine dreizehnprozentige Lösung (sogar eine zwölfprozentige) hatte über Nacht Krystalle ausgeschieden. Die Mutterlauge wog 1,055 bei 19°. (Clarke bestimmte den krystallisierten Alaun zu 1,72, den wasserfreien zu 2,228.)

Ammoniumnitrat (spez. Gewicht des trocknen Salzes nach Schröder 1,74).

Gewichtsteile NH_4NO_3 in 100 Tln. der Lösung	Spez. Gewicht bei 17,5° (Wasser von 17,5° = 1)	Differenzen
0	1,0000	
10	1,0425	425
20	1,0860	435
30	1,1310	450
40	1,1790	480
50	1,2300	510
60	1,2835	535
Mutterlauge . .	1,305	

Salpetersaurer Kalk:

Gewichtsteile Calciumnitrat in 100 Tln. der Lösung		Spez. Gew. bei 17,5°	Differenzen
Krystallisiertes (+ 2 H_2O)	Wasserfreies	(Wasser von 17,5° = 1)	
0	0	1,000	
10	8,2	1,059	59
20	16,4	1,124	65
30	24,6	1,195	71
40	32,8	1,272	77
50	41,0	1,355	83
60	49,2	1,445	90

Kleesäure. Das spez. Gewicht der krystallisierten Kleesäure bestimmte BÖDEKER zu 1,630 (Wasser von 0° = 1), BUIGNET zu 1,629.)

Gewichtsteile Säure in 100 Tln. Lösung		Spez. Gew. bei 17,5°	Differenzen
Krystallisierte	Wasserfreie	(Wasser von 17,5° = 1)	
0	0	1,000	
2	1,4284	1,007	7
4	2,8568	1,014	7
6	4,2852	1,021	7
8	5,7136	1,028	7
10	7,1420	1,035	7
12	8,5704	1,042	7
13	9,2846	1,0455	7

Beim ruhigen Stehen krystallisierte aus diesen Lösungen die Säure aus, und die Mutterlauge hatte das spezifische Gewicht 1,037. (Chem. Industr. **9.** 241—45. Köln a. Rh.)

E. Duclaux, *Über ein neues Mittel, um die Reinheit flüchtiger Körper zu bestimmen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **8.** 542—64. Aug.; C.-Bl. 1886. 113.)

Th. Thomsen, *Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen. II. Über die Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässeriger Lösung.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 74—91.)

E. Werner, *Thermische Untersuchungen über die Bromsubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe.* (Bull. Paris **46.** 275—84. 20. Aug.)

W. Spring, *Über die Legierungswärme von Blei und Zinn.* (Bull. Paris **46.** 255 bis 261. 20. August.)

3. Anorganische Chemie.

Herbert Mac Leod, *Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen mit besonderer Berücksichtigung des Zustandes des entwickelten Sauerstoffes.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 491—609. Aug.; C.-Bl. 1886. 691.)

L. Backelandt, *Über die Oxydation der Chlorwasserstoffsäure unter dem Einflusse des Lichtes.* Die Ursache, weshalb wässerige Chlorwasserstoffsäure beim Stehen in unvollständig geschlossenen Gefäßen gelb wird und den Chlorgeruch zeigt, liegt nach den Untersuchungen des Vf's. darin, dafs sowohl gasförmige HCl als auch ihre Lösung in Berührung mit Luft und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes eine langsame Oxydation erleidet. (Bull. de l'acad. royale de Belgique 1886; Chem. Ind. **9.** 246.)

J. B. Mackintosh, *Über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silikate.* Bekanntlich werden einige Silikate, z. B. Zirkon, von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen, welches Verhalten man benutzt, um rohe Zirkone zur Analyse zu reinigen und die verschiedenen Gemengteile in Mineralien zu trennen. Nach FOUQUÉ und LEVY greift die Fluorwasserstoffsäure zuerst die amorphen Substanzen, dann die Feldspate, dann den krystallisierten Quarz und dann die eisenhaltigen Silikate und das Eisenoxydul an. Wenn man z. B. einen Bimsstein, welcher ein Gemenge von amorphen Sub-

stanzen und krystallinischen Mineralien ist, mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so werden successive die amorphe Substanz, dann der Feldspat, der Olivin, das Eisenoxydul, der Amphibol und das Pyroxen gelöst. Die Aufmerksamkeit des Vf's. lenkte sich zuerst auf diesen Gegenstand, als er beobachtete, dafs Granat nicht im geringsten durch die Säure angegriffen wurde; hiernach hat er eine grofse Zahl von Silikaten geprüft und dabei gefunden, dafs ungefähr die Hälfte derselben unangegriffen blieb.

Seine Resultate weichen übrigens etwas von denen von Fouqué und Levy ab. Im allgemeinen kann man sagen, dafs die Mineralien, welche ein kondensierteres Molekül besitzen, weniger leicht angegriffen werden, als andere mit weniger kondensiertem Molekül, welche Thatsache sehr zu gunsten des „natürlichen Systemes der Mineralogie" von T. Sterry Hunt spricht. Hunt, dem der Vf. seine Resultate mitteilte, sagte genau dasselbe Verhalten gewisser Spezies voraus und veranlafste den Vf., seine Versuche quantitativ zu machen.

Die Resultate dieser quantitativen Versuche sind von grofsem Interesse. Der Verf. spricht sich in seiner Arbeit zunächst über den Unterschied zwischen den Kieselsäureformen Quarz und Opal aus. Wenn 1 g von beiden Mineralien in Stücke von durchschnittlich $^{8}/_{100}$ cmm zerschlagen, mit überschüssiger, verdünnter Flufssäure (neunprozentig) in der Kälte eine Stunde lang behandelt wird, so verliert der Quarz nur 1,56 p. c., der Opal dagegen 77,28 p. c. Wendet man Krystalle von Quarz und Stücke von Opal von ungefähr gleicher Gröfse an, so tritt die Differenz noch mehr hervor. „Der Quarz verliert nach einstündiger Behandlung mit konzentrierter Säure (54 prozentig) nur etwa 0,04—0,24 p. c., während der Opal an verdünnte Säure in derselben Zeit 28,5 p. c. abgiebt. (Chem. N. **54**, 102.)

Pringsheim, *Über die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas.* Der Vf. berichtet zunächst über seine Versuche über die photochemische Induktion bei dem Chlorknallgase. Es zeigte sich, dafs diese Induktion unabhängig ist von der Wellenlänge und nur abhängig von der chemischen Intensität des wirkenden Lichtes. Ferner ergab sich bei Anwendung momentaner Bestrahlung eine plötzlich auftretende und ebenso plötzlich verschwindende Volumvermehrung des Gases, welche wohl auf eine Dissociationserscheinung zurückzuführen ist. Versuche mit sorgfältig getrocknetem Gase ergaben, dafs die Explosions- und Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases bei Abwesenheit des Wasserdampfes fast vollständig verschwindet. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 408.)

E. J. Maumené, *Verbindungen des Wassers mit Salzen.* (Bull. Paris 46. 261 bis 262. 20. August.)

Degener, *Über die Bestimmung des Wassers in Erdalkalihydraten.* Der Vf. berichtet, bezugnehmend auf eine Arbeit von Scheibler und Finkener, über die Bestimmung des Wassers in Erdalkalihydraten (S. 771), speziell in Strontiumdihydrat durch Kohlensäure, dafs Finkener mit Monohydrat gearbeitet hat und somit die Methode nicht bestätigt finden konnte, und dafs Scheibler sofort höhere Temperaturen anwandte, bei denen das Hydrat der Kohlensäure nicht beständig gedacht werden kann. Er betont die absolute Zuverlässigkeit der Methode, die ihr Kriterium in der vollkommenen Umwandlung des Strontiumdihydrates in Carbonat findet, beschreibt die Methode, welche in dem Einwirkenlassen der Kohlensäure bei niederer Temperatur und Austreibung des frei gemachten Wassers bei höherer (110—120°) Wärme besteht, und schliefst mit einem energischen Proteste gegen den an ihn gerichteten offenen Brief Scheibler's. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 411.)

G. Stillingfleet Johnson, *Über Silbercarbonat.* Dieses Salz wird durch Fällung einer Silbernitratlösung mittels Alkalicarbonat als ein weifses Pulver erhalten, welches gelb wird, wenn die löslichen Salze ausgewaschen sind (Berzelius). Nach H. Rose verliert das Silbercarbonat bei 200° Kohlensäure und hinterläfst reines Silberoxyd, welches bei 250° Sauerstoff zu entwickeln beginnt. Aus einer Lösung von Ammoniumsilbernitrat, welche mit Natronlauge versetzt ist, scheiden sich an kohlensäurehaltiger Luft nach längerem Stehen durchsichtige, zitronengelbe Nadeln von Silbercarbonat ab (H. Vogel).

Der Vf. hat frisch gefälltes und durch Dekantieren ausgewaschenes Silberoxyd unter Wasser in einem lose bedeckten Glase mehrere Monate stehen gelassen und fand nach dieser Zeit den Boden des Glases mit glänzenden, gelben Krystallen bedeckt. Die Analyse ergab die Formel Ag_2CO_3. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als Prismen.

Der Vf. beobachtete im Widerspruche mit den Angaben von H. Rose, dafs die Krystalle unzersetzt geschmolzen werden können. Um den Schmelzpunkt genau zu bestimmen, stellte er sich eine gröfsere Menge Silbercarbonat durch Fällen von Silbernitrat mit Natriumcarbonat und Auswaschen dar. Unter dem Mikroskop erschien der Niederschlag

vollständig amorph. Was die Farbe anlangt, so konnte Berzelius' Annahme bestätigt werden: der Niederschlag war erst weifs und wurde beim Auswaschen gelb. Beim Erhitzen im Glasrohre verhielt sich das gefällte Carbonat wie das krystallisierte. Es schmolz etwas unter der Rotglühhitze, entwickelte dabei kein Gas, sondern schwärzte sich und zersetzte sich nach dem Schmelzen unter Hinterlassung von reinem Silber. Eine kleine Menge des getrockneten Niederschlages wurde in einem Glasrohre im Ölbade mit eingetauchtem Quecksilberthermometer erhitzt. Die Temperatur stieg bis 350°, ohne dafs sich das Salz dabei, abgesehen von einer geringen Schwärzung, veränderte. Wurde das Röhrchen dann aus dem Ölbade genommen und über der Lampe erhitzt, so schmolz es und verhielt sich wie oben angegeben.

Leitet man durch Wasser, in welchem frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silbercarbonat verteilt ist, sechs Stunden lang einen Strom Kohlensäure, trennt das ungelöste Carbonat durch Filtrieren und erhitzt das klare Filtrat zum Kochen, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag von kohlensaurem Silber ab. Eine quantitative Bestimmung ergab, dafs ein Liter mit Kohlensäure gesättigten Wassers 0,846 g Silbercarbonat löst. Es ist interessant, zu bemerken, dafs gesättigtes, kohlensaures Wasser bei 10° etwa $^1/_{1136}$ seines Gewichtes Calciumcarbonat löst, was auf 1 l 0,8802 g $CaCO_3$ beträgt, eine Zahl, die fast mit der obigen, für das Silbercarbonat gefundenen übereinstimmt. Als man eine Lösung von Silberdicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zwölf Stunden lang an der Luft stehen liefs, zeigte sich in der Flüssigkeit ein gelblicher Niederschlag suspendiert. Unter dem Mikroskop erschien derselbe krystallinisch und glich im Aussehen genau den gröfseren Krystallen, die durch Absorption von Kohlensäure durch feuchtes Silberoxyd entstanden waren. (Chem. N. **54.** 75. August.)

Edward Divers und **Tetsukichi Shimidzu**, *Über Mercurisulfite und über die Konstitution der Sulfite.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 533—91. August; C.-Bl. 1886. 182.)

4. Organische Chemie.

Richard Meyer, *Über die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 104—9.)

Arthur Michael. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige organische Verbindungen.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetylchlorid entstehen die Mono-, Di- und Trichloracetylchloride, während aus Oxalsäureäther die Verbindungen:

$$C_2H_5O—CCl_2—COOC_2H_5 \quad \text{und} \quad COCl—COOC_2H_5$$

nicht erhalten werden konnten. Aus Chloressigsäure wurde $CCl_3—CCl_3$ erhalten. Die Verbindung $CH_2OC_6H_5—COOH$ gab $CCl_2—CClOC_6H_5$. Acetanilid gab die Verbindung $C_8H_6Cl_2N_2$. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 411.)

George Gerson, *Über einige Abkömmlinge der Brenztraubensäure.* Die Darstellung des *α-cyan-α-oxypropionsauren Kaliums*, $CH_3C\left\langle{}^{OH}_{OH}\right.—COOH$ (Böttinger, Ber. Chem. Ges. **14.** 87), geschieht am vorteilhaftesten in der Weise, dafs man Cyankalium in Alkohol suspendiert und tropfenweise Brenztraubensäure hinzusetzt. Dieses Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 151°. Ein zunächst unternommener Versuch, in dem Salze die Hydroxylgruppe durch Anilin zu ersetzen, gab keine befriedigenden Resultate. Besser gelingt diese Synthese, wenn man von *α-Cyan-α-Oxypropionsäureäthyläther*, $CH_3—C\left\langle{}^{OH}_{CN}\right.—COOC_2H_5$, ausgeht. Der Äther entsteht bei der Digestion des obigen Kalisalzes mit Äthyljodid. Bei der Digestion desselben mit Anilin bei 80° bildet sich der *α-Cyan-α-Anilidopropionsäureäthyläther*, $CH_3—C\left\langle{}^{NHC_6H_5}_{CN}\right.—COOC_2H_5$, Schmelzp. 101,5°. Kalte konzentrierte Schwefelsäure verseift das Nitril zu *Anilidoisobernsteinaminsäureäthyläther*, $CH_3—C\left\langle{}^{NHC_6H_5}_{CONH_2}\right.—COOC_2H_5$, Schmelzp. 86°, welcher durch verdünnte Kalilauge in das Kaliumsalz der von Tiemann und Stephan (Ber. Chem. Ges. **15.** 2036) dargestellten Anilidopropionsäure übergeführt werden kann.

Salzsäure bewirkt dieselbe Zersetzung, welche von Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Auch andere Versuche lassen darauf schliefsen, dafs einerseits die Bildung der Anilidoisobernsteinsäure nur schwierig erfolgt, andererseits die Anilidobernsteinsäure selbst in freiem Zustande unbeständig ist und im Entstehungsmomente unter Kohlensäureabspaltung in Anilidopropionsäure übergeht. Phosphoroxychlorid zerstört letztere Säure.

Behandelt man das Cyanhydrin des Brenztraubensäureäthyläthers mit o-Toluidin, so entsteht der *α-Cyan-α-o-Toluidopropionsäureäthyläther*, $CH_3C\left\{\begin{array}{l}NHC_6H_4.CH_3\\COOC_2H_5\\CN\end{array}\right.$, Schmelzpunkt 93°, welcher durch konzentrierte Schwefelsäure zu *o-Toluidoisobernsteinaminsäureäthyläther*, $CH_3-C\left\{\begin{array}{l}NHC_6H_4CH_3\\COOC_2H_5\\CONH_2\end{array}\right.$, Schmelzpunkt 94,5°, verwandelt wird. Ganz analog dem Anilinderivat wurde auch das Toluidinderivat mit Kalilauge gekocht und dabei die *o-Toluidopropionsäure* erhalten; diese Säure, $CH_3CH(NHC_7H_7)COOH$, schmilzt bei 116°. p-Toluidin vereinigt sich schwieriger mit obigem Cyanhydrin als das o-Toluidin; der *α-Cyan-α-p-Toluidopropionsäureäthyläther* schmilzt bei 80,5°. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Cyan-α-Oxypropionsäureäthyläther entstand der schon von E. Fischer (Ber. Chem. Ges. **16.** 2243) dargestellte Körper von der Konstitution $CH_3-C\left\{\begin{array}{l}N.NHC_6H_5\\COOC_2H_5\end{array}\right.$; es war somit eine Abspaltung der Gruppe HCN eingetreten. Dieses Hydrazinderivat wirkte nicht weiter auf den α-Cyan-α-Oxypropionsäureäthyläther ein. Letzterer vereinigt sich mit α-Naphthylamin zu *α-Cyan-(α)α-Naphtylamidopropionsäureäthyläther*, Schmelzpunkt 134°, $CH_3C\left\{\begin{array}{l}NH.C_{10}H_7\\COOC_2H_5\\CN\end{array}\right.$, konzentrierte Schwefelsäure bewirkt den Übergang des letzteren in *α-Naphtylamidobernsteinaminsäureäthyläther*, Schmelzpunkt 159°, $CH_3C.\left\{\begin{array}{l}NHC_{10}H_7\\COOC_2H_5\\CONH_2\end{array}\right.$, dessen wässerige, im durchfallenden Lichte gelb erscheinende Lösung mit schön grüner Farbe fluoresziert. Mit β-Naphtylamin entsteht der entsprechende *α-Cyan(α)-β-Naphtylamidopropionsäureäther*, welcher sich bei ca. 200° unter Verkohlung und ohne zu schmelzen zersetzt.

Methylanilin wirkt auf den obigen Äther nicht ein; es scheint, als ob sich Imidbasen mit der Hydroxylgruppe des α-Cyan-α-Oxybrenztraubensäureäthers gar nicht oder nur sehr schwer umsetzen. (Inaug.-Dissert. 7. Juli 1886. 1. Chemisches Laboratorium der Univers. Berlin.)

Ernst Schmidt, *Über das Vorkommen der Angelikasäure in der Sumbulwurzel.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 528—31.)

Ernst Schmidt, *Über Chelidoninsäure, eine Säure aus dem Kraute von Chelidonium majus.* Diese Säure ist nach des Vf's. Untersuchungen identisch mit der Äthylenbernsteinsäure. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 531—34.)

Ernst Schmidt, *Notiz über Äpfelsäuren von verschiedenem Ursprunge.* (Arch. Pharm. (3.] **24.** 535—40.)

Ernst Schmidt, *Über das Zinksalz der Methyläthylessigsäure.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 540—42.)

A. Siwoloboff, *Das Dichlorhydrin des Mannits und dessen Reduktion.* (Lieb. Ann **233.** 368—75. Moskau.)

W. H. Perkin, *Bildung von Säuren aus Aldehyden durch Einwirkung von Anhydriden und Salzen, und Bildung von Ketonen aus Körpern, welche durch Verbindung von Anhydriden und Salzen entstehen.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 317—29; C.-Bl. 1886. 270.)

Camille Vincent und **J. Chappuis,** *Über die Einwirkung von Alkylchloriden auf Ammoniak und auf die Methylamine.* (Bull. Paris **45.** 496—504; C.-Bl. 1886. 306.)

W. Collingwood Williams, *Reaktionen, welche Nitroxyl- oder Nitrylchlorid geben.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 222—33; C.-Bl. 1886. 270.)

Zd. H. Skraup, *Farbenreaktion zur Beurteilung der Konstitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen.* (Monatsh. **7.** 210—15. 13. Mai. Wien.)

Orme Masson, *I. Über Sulfinsalze, welche das Äthylenradikal enthalten* 1. Teil. — *II. Über Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden* (Journ. Chem. Soc. **49.** 233—54; C.-Bl. 1886. 309.)

Alfred Senier, *Beiträge zur Geschichte des Cyanchlorids*. (Journ. Chem. Soc. **49.** 311—14; C.-Bl. 1886. 310.)

Harold F. Fries, *Einwirkung von Naphtylamin auf Cyanurchlorid*. (Journ. Chem. Soc. **49.** 314—16; C.-Bl. 1886. 310.)

P. Orloff, *Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol*. (Lieb. Ann. **233.** 351—367. Moskau.)

Nikolaus von Klobukow, *Über die Zersetzung des Äthylätherdampfes durch den Induktionsfunken*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 124—31. München.)

E. Maumené, *Über die Zusammensetzung des im Wasser löslichen Schweifses*. (C. r. **103.** 350—52. [2.*] August.)

Louis Henry, *Über die monosubstituierten Haloidderivate des Acetonitrils*. Bis jetzt kennt man von diesen Derivaten nur das eine: $ClCH_2$—CN. Der Vf. beschreibt das Monojodderivat JCH_2—CN, und das Monobromderivat $BrCH_2$—CN. (C. r. **103.** 413—16. [16.*] August.)

Camille Vincent, *Reaktion einer wässerigen Lösung von Dipropylamin mit den Metallsalzen*. Der Vf. beschreibt die Niederschläge, welche eine solche Lösung mit folgenden Metallen giebt: Mg, Be, Al, Zr, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, U, Zn, Cd, Sn, Sb, Bi, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au und Pd. (Bull. Paris **46.** 287—88. 20. August.)

E. Grimaux und **L. Lefèvre**, *Umwandlung der Glykosen in Dextrine*. Die Arbeiten von Bondonneau, Musculus, O'Sullivan, Brown etc. haben gezeigt, dafs das Dextrin keine bestimmte chemische Spezies ist, sondern dafs es eine gewisse Zahl von Körpern giebt, welche die allgemeinen Eigenschaften des Dextrins von Payen besitzen und sich unter einander durch ihr Rotationsvermögen und ihre reduzierende Wirkung unterscheiden. Trotz zahlreicher Untersuchungen ist der Gegenstand immer noch ziemlich dunkel; die in dieser Arbeit mitzuteilende Umwandlung der Glykosen in Dextrin bildet einen neuen Beitrag zur Geschichte dieser Körper.

Um die Umwandlung zu bewirken, bedienten sich die Vff. der wasserentziehenden Wirkung schwacher Salzsäure. Man löst reine Glykose in ihrem achtfachen Gewichte Salzsäure von 1,026 und destilliert die Lösung aus dem Wasserbade im Vakuum. Das Produkt ist eine sirupartige Masse von bernsteingelber Farbe; man löst es in seinem gleichen Gewichte Wasser und fügt 90 prozentigen Alkohol hinzu, bis keine Trübung mehr auftritt. Hierbei scheidet sich eine weiche, gummiartige, an der Glaswand stark anhaftende Masse ab. Man wiederholt die Auflösung in Wasser und Wiederfällung durch Alkohol von 90 p. c. fünf- bis sechsmal; schliefslich löst man in Wasser, entfärbt durch Tierkohle, konzentriert die Lösung durch Destillation aus dem Wasserbade im Vakuum und läfst den Rückstand längere Zeit im trocknen Vakuum stehen. Man erhält zuerst eine gummiartige Masse, welche langsam zu durchsichtigen Blättern eintrocknet. Diese lassen sich zu einem weifsen Pulver reiben, welches ganz das Aussehen des käuflichen weifsen Dextrins besitzt; es ist sehr hygroskopisch und giebt gummiartige Lösungen. Das Rotations- und Reduktionsvermögen variieren mit der Zahl der Fällungen, welche man mit der Substanz vorgenommen hat; dieselbe ist übrigens mit einer gewissen Menge eines gärungsfähigen Zuckers vermischt. Bei einem Versuche, welcher in der beschriebenen Weise ausgeführt wurde, erhielten die Vff. nach drei Fällungen ein weifses Dextrin mit einem Reduktionsvermögen von 21,9 p. c., ausgedrückt in Glykose, und ein Rotationsvermögen $[\alpha]_j = +100^0$.

Um den gärungsfähigen Zucker abzuscheiden, wurde das Produkt mit Bierhefe versetzt und so lange stehen gelassen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Das eingedampfte und getrocknete Produkt besafs das Reduktionsvermögen 17,8 und das Rotationsvermögen $[\alpha]_j = 97,48^0$. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{30}O_{15} = 3(C_6H_{10}O_5)$, doch näherten sich die Zahlen mehr der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} = 3(C_6H_{10}O_5) + H_2O$.

Das synthetische Dextrin gehört zu der Familie der Achrodextrine; es wird durch Jod nicht gefärbt. Malzinfusum ist ohne Wirkung darauf. Es wird durch verdünnte Säuren nur langsam hydratisiert; 2 g mit 100 Tln. zweiprozentiger Schwefelsäure gekocht, wurden erst nach 20 Stunden vollständig in Glykose umgewandelt. Nach acht Stunden waren erst 78 p. c. Glykose gebildet worden. Die durch Hydratation aus synthetischem Dextrin regenerierte Glykose gärt leicht.

Diesem Verhalten nach steht das so erhaltene Dextrin dem von Musculus durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Glykose bei Gegenwart von absolutem Alkohol erhaltenen synthetischem Dextrin nahe, welches durch Malzinfusum nicht angegriffen und durch verdünnte Säuren schwer saccharifiziert wird; allein es unterscheidet sich durch sein Reduktions- und Rotationsvermögen, welche beide schwächer sind, indem das Achro-

dextrin von MUSCULUS ein Rotationsvermögen $[\alpha]_j = +137^{\circ}$, und ein Reduktionsvermögen von 32 p. c. besitzt.

Die Dextrine, welche von verschiedenen Chemikern isoliert sind (Achrodextrin α, β), können nicht als bestimmte Spezies, sondern nur als Gemenge verschiedener Dextrine angesehen werden, welche man unmöglich von einander trennen kann. In der That variieren das Rotations- und Reduktionsvermögen je nach der Zahl der Alkoholfällungen, selbst wenn man durch Hefe den gärungsfähigen Zucker beseitigt. Die alkoholischen Lösungen, welche nach der Fällung des synthetischen Dextrins zurückbleiben, enthalten deshalb andere, stark reduzierende Dextrine, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man die Lösung konzentriert und mit absolutem Alkohol versetzt; aber außerdem enthalten sie noch einen gärungsfähigen Zucker.

Die Vff. haben sich gefragt, ob dieser nur Glykose oder ein Gemenge aus Glykose und Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist, welche durch die wasserentziehende Wirkung von Salzsäure auf 2 Mol. Glykose entstehen kann; allein die Maltose krystallisiert schwer, und die Vff. haben sie noch nicht aus dem Gemenge, welches Dextrin, Glykose und Salzsäure enthält, isolieren können. Sie haben indessen versucht, ihre Gegenwart nachzuweisen, indem sie die schöne Reaktion von E. FISCHER benutzten, welcher krystallisierte Verbindungen von reduzierenden Zuckern erhielt, indem er dieselben mit einem Gemenge von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat behandelte. Da die Glykose sich rascher verbindet, als die Maltose, und Krystalle giebt, welche unter dem Mikroskop in bündelförmig gruppierten Blättchen erscheinen, während die Maltose strahlige Sterne giebt, so konnten die Vff. konstatieren, daſs diese Eigenschaften ausreichend sind, um ein Gemenge von Glykose und Maltose zu erkennen; die ersten Abscheidungen bestehen immer aus Phenylglykosazon, und die folgenden in einem Gemenge dieses Körpers mit Phenylmaltosazon; diese Reaktion wurde auf die Produkte angewendet, welche in den alkoholischen Mutterlaugen nach der Fällung des Dextrins enthalten waren. Man neutralisiert sie durch Natron, säuert mit Essigsäure an und erhitzt im Wasserbade mit einer Lösung von Phenylhydrazin, alle zwei Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab; die ersten Niederschläge besitzen die Eigenschaften des Phenylglykosazons, während die letzten hauptsächlich aus sternförmig gruppierten Krystallen von dem Aussehen des Phenylmaltosazons bestehen. Man darf deshalb annehmen, daſs bei der Reaktion, durch welche Dextrin gebildet wird, zu gleicher Zeit eine gewisse Menge Maltose entsteht. Allein die Vff. betrachten diese Thatsache nicht eher als zweifellos, bevor es nicht gelungen ist, die Maltose zu isolieren.

Reine Maltose (entstanden durch Spaltung des Milchzuckers) verhält sich wie Dextrose. Sie liefert ein Galaktodextrin, welches nach der Gärung das Aussehen des Glykodextrins besitzt. Sie besitzt ein Reduktionsvermögen von 10 p. c. (ausgedrückt in Glykose) und ein Rotationsvermögen $[\alpha]_j = +80^{\circ}$. (C. r. **103**. 146—49. [18.*] Juli.)

H. Baubigny, *Über die Umwandlung der Amide in Amine.* In einem verschlossenen Packete, welches im März 1880 bei der Pariser Akademie niedergelegt und im Jahre 1882 geöffnet wurde, befand sich eine Arbeit des Vfs. über die Umwandlung der Amide in Amine, die in demselben Jahre in den Compt. rend. (**82**. 760) veröffentlicht wurden. Der Vf. kündigt darin an, daſs die Amide, wenn sie in geschlossenen Gefäſsen mit einem Alkohol erhitzt werden, in substituierte Amine übergehen, und zwar durch Fixation der Elemente des betreffenden Alkohols und nach demselben Prinzip, nach welchem das dem Amid entsprechende Salz entsteht, wenn man es den Bedingungen der Hydratation unterwirft. So giebt Acetamid mit Äthylalkohol Äthylaminacetat, und mit Wasser erhitzt, Ammoniumacetat. Ebenso erhält man Methylanilin, wenn man Acetanilid mit Methylalkohol oder Wasser erhitzt.

Die einzige Differenz besteht in der für die Reaktion nötigen Temperatur. Bei Anwendung von Alkohol muſs man bei höherer Temperatur arbeiten. Gleichzeitig (1882) kündigte CALM dieselbe Reaktion für gewisse Phenole an und erhielt mit Acetamid und α- und β-Naphtol die entsprechenden Naphtylamine (Ber. Chem. Ges. **15**. 609). Die Reaktion tritt aber, wie gesagt, nur bei gewissen Phenolen ein, denn CALM erhielt, ebenso wenig wie der Vf., durch Einwirkung von gewöhnlichem Phenol auf Acetamid Anilin.

Es muſste hiernach überraschen, daſs R. SEIFERT (Ber. Chem. Ges. **18**. 1355) in der von ihm veröffentlichten Arbeit (Überführung der Säureamide in Alkylamine) als eine neue Reaktion die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Amide ankündigte, um dieselben in substituierte Amine umzuwandeln. Die Anwendung eines Natriumalkoholates ist nur ein besonderer Fall der von dem Vf. und von CALM für Alkohole, resp. Phenole angekündigten Methode; auch verläuft die Reaktion nicht so glatt und einfach, wie SEIFERT meint.

Denn für Acetanilid und Natriumalkoholat giebt SEIFERT die Gleichung:

$$C_6H_5 \ldots N<^{COCH_3}_{H} + NaOC_2H_5 = C_6H_5 \ldots N<^{C_2H_5}_{H} + CH_3-COONa.$$

Er giebt an, 36 Stunden auf 170—200° erhitzt zu haben, und fand bei der Rektifikation der Amine Anilin und eine kleine Menge einer Base, welche nach mehrmaliger fraktionierter Destillation bei 201—205° siedet und die Eigenschaften des HOFMANN'schen Äthylamins besitzt. Andererseits konstatierte er, daſs, wenn man das Gemenge von Natriumalkoholat und Acetanilid nicht im geschlossenen Gefäſse, sondern langsam und offen in einer Retorte auf 160—170° erhitzt, reiner Alkohol destilliert, während Natriumacetanilid zurückbleibt:

$$\begin{matrix}CH_3 \ldots CO \\ C_6H_5\end{matrix}>N \ldots H + NaOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3 \ldots CO \\ C_6H_5\end{matrix}>N \ldots Na + C_2H_6O.$$

Das Äthylanilin entsteht also, wie diese letztere Reaktion beweist, nicht durch Wechselzersetzung, sondern durch weitergehende Einwirkung des Alkohols auf das Natriumacetanilid, wenn man durch Anwendung eines geschlossenen Gefäſses die Destillation des regenerierten Alkohols verhütet und auf 200° erhitzt, gerade so, wie man es durch Einwirkung von gewöhnlichem Alkohol auf Acetamid erhält.

In der That giebt das Acetanilid bei 200° mit Äthylalkohol von 90—95 p. c. Äthylanilin, aber die Reaktion ist langsam und stimmt mit dem Resultate von SEIFERT überein, welcher nach 36 stündigem Erhitzen auf 170—200° im geschlossenen Gefäſse noch eine ziemlich beträchtliche Menge Anilin vorfand, während die Reaktion hätte vollständig sein müssen, wenn sie das Resultat einer Wechselzersetzung gewesen wäre, weil SEIFERT einen Überschuſs von Natriumalkoholat angewendet hatte.

Also bietet selbst die Anwendung von Natriumalkoholat nichts Neues in bezug auf die Umwandlung der Amide in Amine, dagegen verliert sie, weil absoluter Alkohol angewendet werden muſs, an Allgemeinheit, welche vom Vf. bereits nachgewiesen ist, indem er zeigte, daſs ein Gemenge eines Alkohols, einer organischen Säure und eines amidierbaren Amins, sobald es auf eine höhere Temperatur, als zur Bildung des Amids nötig ist, erhitzt wird, zur Entstehung eines mehrsubstituierten Amins führt.

Bei 280° ist die Umwandlung vollständig, und die Ausbeute entspricht nach zehn Stunden fast der theoretischen Menge. (C. r. **103.** 149—51. [12.*] Juli.)

Willgerodt, *Über die Einwirkung von Acetonchloroform auf aromatische Kohlenwasserstoffe.* Das Acetonchloroform giebt mit Benzol, Toluol und Xylol bei Gegenwart von Chloraluminium Verbindungen, in denen bis drei Chloratome durch aromatische Radikale ersetzt werden. Phosphorpentachlorid liefert mit Acetonchloroform vorzüglich das bei 151—153° siedende α-Lactonchlorid der Oxyisobuttersäure. Acetylchlorid verwandelt das Acetonchloroform in eine bei 191° siedende Acetylverbindung. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268. Freiburg i. B.)

Thomas Carnelley und **James Schlesselman.** *Amidodiphenylsulfonsäure und Azofarbstoffe aus Diphenyl.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 380—384; C. Bl. 1886. 392.)

O. Widmann, *Über eine Methode, Hydrocarbostyrile aus o-Toluidin darzustellen.* Der Vf. hatte Hydrocarbostyrile in guten Ausbeuten erhalten durch Erwärmung von Bromacetylderivaten des o-Toluidins oder des Dibromorthotoluidins mit genau einem Moleküle Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung. Er weist darauf hin, daſs diese Methode wahrscheinlich verwendbar sein wird, wenn in Orthostellung zu einer Amidogruppe nicht nur Methyl, sondern auch andere Seitenketten, besonders Isopropyl, vorhanden ist. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268. UPSALA.)

Otto Jacoby, *Beitrag zur Kenntnis der kohlenstoffreicheren, aliphatischen Verbindungen.* Bei den Versuchen wurde von dem Capramidoxim ausgegangen, welches aus dem bei 155° siedenden Capronitril in der Weise gewonnen wurde, daſs dasselbe mit salzsaurem Hydroxylamin, in Alkohol gelöst, und mit in absolutem Alkohol gelöstem Natrium 30 Stunden bei 100° erhitzt wurde. Daſs sich dabei ein Amidoxim gebildet hatte, erkannte man daran, daſs ein Tropfen der digerierten Flüssigkeit mit FEHLING'scher Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag, bestehend aus einem Kupfersalz des Capramidoxims, giebt. Das Capramidoxim krystallisiert in fettigen, prächtig glänzenden, silberweiſsen Tafeln, die bei 58° schmelzen. Capramidoxim, in konzentrierter Salzsäure gelöst, giebt das bei 116° schmelzende Chlorhydrat $C_5H_{11}C^{NOH}_{NH_2}.HCl$. Das Acetylcapramidoxim, $C_5H_{11}C^{NOC_2H_3O}_{NH_2}$, entsteht beim Lösen des Amidoxims in Essigsäureanhydrid; es schmilzt bei 87°. Benzoylchlorid setzt sich mit Capramidoxim in Benzoyl-

capramidoxim, $C_5H_{11}C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOC_7H_5O}{NH_2}$, Schmelzpunkt 105—106°, um. — Digeriert man Capramidoxim, in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Jodäthyl und mit in absolutem Alkohol gelöstem Natrium, so gewinnt man die langen, bei 35° schmelzenden, äufserst hygroskopischen Nadeln des Capramidoximäthyläthers, $C_5H_{11}C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOC_2H_5}{NH_2}$; die Darstellung des salzsauren Salzes desselben gelang nicht. — Capronylcapramidoxim, $C_5H_{11}C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO.COC_5H_{11}}{NH_2}$, erhielt Vf. beim Digerieren des Capramidoxims mit Anilin, ein Versuch, der eigentlich die Amidgruppe des Amidoxims durch den Anilinrest NHC_6H_5 zu ersetzen bezweckte. Es trat eine starke Ammoniakentwickelung ein. Wenn man das Reaktionsprodukt mit Benzol behandelt, abfiltriert und das Filtrat mit Ligroïn fällt, so erhält man eine bei 115° schmelzende Verbindung, welche nicht das gesuchte Capranilidoxim ist, deutlich basische Eigenschaften zeigt und beim Erhitzen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in Lösung geht, in der sich Capronsäure befindet. Man kann die Bildung des Capronylcapramidoxims bei obigem Prozesse in der Weise erklären, dafs das Amidoxim in Azoxim übergeht, indem aus 2 Molekülen des ersteren ein Molekül Hydroxylamin und Ammoniak sich abspalten; wenn Wasser sich an der Reaktion beteiligt, so entsteht an Stelle von Dicaprenylazoxim die obige Verbindung. Ein solcher Verlauf des Prozesses gewinnt an Wahrscheinlichkeit, als es auf anderen Wegen nicht gelang, das Capramidoxim in ein Azoxim überzuführen. Auffallend ist, dafs der Stickstoffgehalt des Capronylcapramidoxims sich durch die Natriumschmelze nur schwierig nachweisen läfst.

Zu einer Auflösung von Capramidoxim in Benzol fügt man so lange eine ca. 20prozentige Auflösung von Phosgengas in Benzol, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei findet die Bildung von Carbonyldicapramidoxim, $C_5H_{11}C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO-CO-NO}{NH_2 \qquad NH_2}C.C_5.H_{11}$, statt. Die Verbindung schmilzt bei 114°. — Das Capramidoxim verbindet sich leicht mit Chloral zu Capramidoximchloral, $C_5H_{11}C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOH}{NH_2}.C_2HCl_3O$, Schmelzpunkt 130°.

Ebenso erfolglos wie die Versuche zur Darstellung des Azoxims waren auch diejenigen zur Gewinnung des Caprenylazoximäthyls und -benzenyls.

Im Anschlufs an die vorhergehenden Versuche werden vom Vf. noch folgende beschrieben, welche die Prüfung bezweckten, ob die Cyanhydrine der Ketone und Diketone sich ebenso verhalten zum Hydroxylamin, wie das Benzaldehydcyanhydrin (Tiemann, Ber. Chem. Ges. **17**. 120; Fr. Gross, ibid. **18**. 1074). Als Ausgangspunkt dienten Acetophenon, Zimmtsäuremethylketon (Benzilidenaceton) und Benzil. Es gelang nicht, von diesen Körpern aus zu Amidoximen zu gelangen.

Das Acetophenoncyanhydrin, welches in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden ist, entsteht aus Acetophenon und überschüssiger naszenter Blausäure; liefert bei der Digestion mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisierter Soda das von A. Janny (**83**. 137) dargestellte Phenylmethylketoxim.

Digeriert man die ätherische Lösung von Acetophenon und Acetophenoncyanhydrin mit Anilin, so bildet sich das α-Phenyl-α-Anilidopropionitril, $C_6H_5C.(CH_3)ClN.NH.C_6H_5$, welches bei 152° schmilzt. Auch dieses Nitril spaltet mit Hydroxylamin Blausäure und Anilin ab und geht in das Phenylmethylketoxim über.

Die Cyangruppe des α-Phenyl-α-Anilidopropionitrils läfst sich, wenn auch nur schwierig, in die Gruppe $CONH_2$ umwandeln. Erreicht wird dies durch Behandlung des Anilidonitrils mit konzentrierter Schwefelsäure. Das gebildete α-Phenyl-α-Anilidopropionsäureamid, $C_6H_5C.(CH_3.CO.NH_2)NHC_6H_5$, schmilzt bei 119° und liefs sich nicht in die entsprechende Säure überführen. Als versucht wurde, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Auflösung des Anilidonitrils in absolutem Alkohol, die CN-Gruppe in die $CO_2C_2H_5$-Gruppe umzuwandeln, wurde das schon von Berthold und Engler (**74**. 675) dargestellte s-Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$, Schmelzpunkt 170°, erhalten.

Es ist nicht gelungen, eine einigermafsen beständige Verbindung des Zimmtsäuremethylketons mit Blausäure zu erhalten. Als einziges fafsbares Reaktionsprodukt der Blausäure und des Zimmtsäuremethylketons trat das Zimmtsäuremethylketoxim, $C_6H_5C_2H_2.C.NOH.CH_3$, Schmelzpunkt 110°, auf. (Aldoxime und Ketoxime einerseits, sowie Amidoxime andererseits lassen sich durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung unterscheiden; erstere reduzieren diese bei gelindem Erwärmen, während letztere einen schmutziggrünen Niederschlag geben.)

Das Benzildicyanhydrin (Zinin, Lieb. Ann. **34**. 189) bildet sich leicht aus Benzil und naszierender Blausäure und wird beim Lösen in Alkohol oder durch Anilin und Hydroxylamin in Blausäure und Benzil gespalten. Es gelang nicht, ein Amidoxim zu

erhalten. (Inaug. Dissert. 11. August 1886. I. Chemisches Laboratorium der Universität Berlin.)

Arthur Michael und **G. M. Browne.** *Zur Alloisomerie in der Crotonsäurereihe.* Durch Addition von HBr zu Petrolsäure entsteht eine Bromcrotonsäure, die von den zwei bekannten verschieden ist. Danach wird man die aus der α-β-Dibrombuttersäure dargestellte Bromcrotonsäure als ein α-Derivat auffassen müssen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 411.)

E. Lippmann, *Über die Synthese von Oxychinolinearbonsäure.* Erhitzt man Tetrachlorkohlenstoff mit Orthooxychinolinkalium und alkoholischem Kali, so erhält man nur Orthooxychinolincarbonsäure, welche isomer ist mit jener von WEIDEL aus α-Cinchoninsäure dargestellten (Schmelzpunkt 280°). Oxydiert liefert diese Säure eine Pyridindicarbonsäure, während WEIDEL eine Tricarbonsäure fand. Der Schmelzpunkt dieser Dicarbonsäure ist 234—235°. Ob die Säure identisch mit Isocinchomeronsäure oder mit der von BÖTTINGER dargestellten Dicarbonsäure ist, soll durch weitere Untersuchungen entschieden werden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 267. Wien.)

Willgerodt und **Ferko,** *Über die Einwirkung von Pikrylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin.* Hierbei entsteht eine Verbindung $C_{12}H_8N_5O_4$ (Schmelzp. 238°). Ein ähnlicher Körper entsteht beim Kochen des Trinitroazobenzols mit Säuren, welcher als *Nitrosodinitroazobenzol* $C_{12}H_7N_5O_5$ (Schmelzpunkt 246°) angesprochen wurde. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268.)

C. Gräbe, *Über die Konstitution des Euxanthons und Diphenylenketonoxyds.* Nach des Vfs. Ansicht sind diese Körper, obwohl sie sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbinden, doch Derivate des Benzophenons. Das Diphenylenketonoxyd wird durch Behandeln mit Kali in Orthodioxybenzophenon übergeführt, welches sowohl frei wie als Äther mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin die für Ketone charakteristischen Derivate liefert. Die Euxanthonsäure ist dieser Auffassung nach Tetraoxybenzophenon. Vermutlich ist das von BOHN (in der B. Anilin- und Sodafabrik) aufgefundene *Galloflavin* auch eine der Euxanthongruppe angehörige Verbindung. Die Analysen entsprechen am besten einer Formel mit 13 Atomen Kohlenstoff.

V. MEYER hebt gegenüber der Argumentation GRÄBE's hervor, daſs die Beziehung, welche zwischen dem sogenannten Diphenylenketonoxyd und der Diphenylcarbonsäure besteht, ebenso zu Gunsten der Lactonformel spricht, wie die Beobachtung GRÄBE's für die Ketonformel. Er ist dabei der Ansicht, daſs die Frage nach der Konstitution der Euxanthonkörper zur Zeit noch nicht als entschieden zu betrachten ist.

LIEBERMANN teilt mit, daſs es v. KOSTANECKI gelungen sei, das Euxanthon durch Verfütterung an Kaninchen in sein Glykuronat, Euxanthonsäure überzuführen. Der Versuch wurde mit Rücksicht darauf, daſs das Euxanthonsäure enthaltende Jaune indien aus tierischem Harn dargestellt wird, im Hinblick auf die Versuche von NENCKI und LESNICK am Naphtol unternommen, welches beim Durchgang durch den Tierorganismus in Naphtolglykuronat verwandelt wird. Die Menge der im Harn des Versuchstiers vorfindlichen Euxanthonsäure ist zwar nicht bedeutend, aber stets scharf nachweisbar. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 266—267. Genf.)

Richard Anschütz und **Eugen Romig,** *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf das unsymmetrische Diphenyläthan.* (LIEB. Ann. **233.** 327—51. Bonn.)

G. Bouchardat und **J. Lafont,** *Über die Synthese eines inaktiven Terpilenols.* (C. r. **102.** 1555—57. [28.*] Juni.)

Ernst Schmidt, *Über die Jervasäure, ein neues Vorkommen der Chelidonsäure.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 513—22.)

Ernst Schmidt, *Über das Caffeïn.* 3. Mitteilung. *Verhalten des Caffeïnmethylhydroxydes bei erhöhter Temperatur.* (Arch. Pharm. [3.[**24.** 522—28.)

Zd. H. Skraup und **Ph. Brunner,** *Konstitution einiger Chinolinderivate.* (Monatsh. **7.** 139—57.)

7. Analytische Chemie.

Georg E. R. Ellis, *Über den Gebrauch von Seifenlösungen beim Titrieren.* (Chem. N. **54.** 99. 27. August.)

C. G. P. de Laval, *Laktokrit, ein Apparat zur raschen Fettbestimmung der Milch.*

Die bei diesem Apparate verwendeten Probegefäße bestehen aus einer cylindrischen, versilberten Metalldose *a* (Fig. 2 und 3), in welche ein versilberter Metallpfropfen *b* genau eingepaſst ist. Dieser Pfropfen hat am Boden eine Ausdrehung, welche nach oben zusammengezogen ist und in ein feines Loch ausmündet, und steht in Verbindung mit einem auf den Pfropfen gestellten, fein gebohrten Glasrohre *c*. Dieses Rohr wird an dem Pfropfen durch eine Mutter *d* befestigt, welche in eine an dem Pfropfen festsitzende Hülse oder andere Einrichtung *e* eingeschraubt ist. Diese Hülse *e* umgiebt das Rohr *c* und ist mit gegenüber stehenden Spalten *f* (Fig. 2) versehen, so daſs man die Gradeinteilung auf dem Rohre *c* ablesen oder das Ablesen mittels einer mit Graden versehenen Scheibe bewerkstelligen kann. Die Mutter *d* ist mit einem Loche *g* versehen, so daſs Pfropfen *b* und Rohr *c* zusammen einen an beiden Enden offenen Kanal bilden. Die mit der Axe *i* des in Fig. 1 dargestellten Apparates verbundene Stahlscheibe *h* (Fig. 4) hat mitten eine Vertiefung *k*, von welcher Bohrungen *l* für die Probegefäſse ausgehen.

In ein gewöhnliches Proberohr bringt man gleiche Mengen Milch und eine Mischung von 20 Tln. konzentrierter Essigsäure und 1 Tl. Schwefelsäure. Das Proberohr wird mit einem ein durchgehendes Glasröhrchen enthaltenden Korke verschlossen, etwas umgeschüttelt und sodann fünf bis zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf es gut durchgeschüttelt wird. Sodann nimmt man den Kork aus dem Proberohre, füllt von dem In-

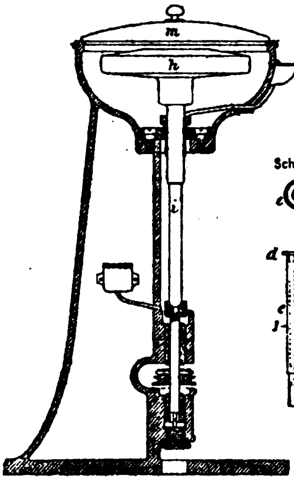


Fig. 1.

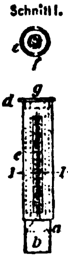


Fig. 2.
Fig. 3.

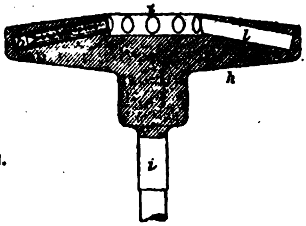


Fig. 4.

halte desselben schnell eine der beschriebenen Dosen und schiebt den zu dieser gehörenden Pfropfen so weit als möglich hinein. Hierdurch füllt sich das kleine Probegefäſs vollständig, der Überschuſs wird durch das Loch in der Mutter ausgespritzt, und man erhält eine genau abgemessene Menge Flüssigkeit. Das Probegefäſs wird darauf, mit der Dose voran, in eines der Löcher *l* in der Scheibe *h* (Fig. 1 und 4) geschoben. Auf gleiche Weise verfährt man mit den übrigen Proben, welche gleichzeitig behandelt werden sollen. Die Bohrungen *l* in der Scheibe *h* müssen vor dem Einsetzen der Probegefäſse mit warmem Wasser von 50° oder noch höherer Temperatur gefüllt sein. Je wärmer das Wasser ist, desto besser läſst sich die Temperatur der Scheibe beibehalten, welche auf wenigstens 50° erwärmt sein muſs.

Sobald alle Probegefäſse eingesetzt sind, wird die Scheibe *h* mit einem Deckel *m* bedeckt, um die Abkühlung zu verhindern. Die Scheibe *h* wird darauf mit einer Geschwindigkeit von etwa 6000 Umdrehungen in der Minute während drei bis fünf Minuten in Gang gesetzt. Nach dem Stillstehen werden die Proben herausgenommen und der Raum, welchen die Fettsäule im Glasrohre einnimmt, sogleich abgelesen.

Die Gradeinteilung wird am besten so eingerichtet, daſs 0,1 derjenigen Anzahl Teilstriche, welche das ausgeschiedene Fett einnimmt, angiebt, wieviel Prozent Fett die Milch enthält. Wenn z. B. 33,5 Striche abgelesen werden, so enthält die Milch 3,35 p. c. Fett. Das Ablesen kann sehr gut auf 0,2 Teilstriche genau geschehen; man erhält sodann nur einen Fehler von etwa 0,02 p. c. oder 0,5 p. c. Fehler am Gewichte des Butterfettes in

UNIVERSITY CALIFORNIA

vierprozentiger Milch. Da man mit diesem Apparate zwölf Proben in zehn Minuten ausführen kann (das Kochen neuer Proben geschieht während des Ausschleuderns der vorhergehenden), so vermag man die grofse Leistung von 72 Proben in der Stunde zu erreichen. (D. P.; Pol. Journ. **261**. 219—20.)

P. G. Unna, *Eine alte, aber noch nicht veröffentlichte Vorschrift zu einer guten Carminlösung.* Man löse Carmin in etwa dem zehnfachen Gewichte offizinellem Ammoniak und ebenso viel Wasser durch Verreiben in einer Schale und filtriere. Die Lösung bleibt einige Tage offen stehen und wird täglich filtriert, so dafs die gröfste Menge Ammoniak abdunstet. Sodann setzt man von einer konzentrierten, wässerigen Pikrinsäurelösung gerade nur soviel zu, dafs der restierende Geruch nach Ammoniak vollkommen verschwindet, und ein Glasstab mit einem Tropfen Salzsäure keinen Nebel mehr bildet. Die klare Lösung wird sodann in eine Flasche filtriert und ein Tropfen Chloroform zugesetzt, um Schimmelbildung zu verhindern. (Monatsh. f. prakt. Dermat. **7**. 323; Rep. anal. Chem. **6**. 510.)

F. Szymanski, *Notiz über mikrochemische Prüfung von Pflanzensamen auf Eiweifskörper.* Nachdem Bence Jones im Jahre 1845 zuerst die Beobachtung gemacht, dafs der von ihm in dem Harn eines Osteomalacischen aufgefundene Eiweifskörper sich mit Kupfersulfat und Kalilauge in der Kälte blau, beim Kochen weinrot färbte, hat von Piotrowski in Czermak's Laboratorium erstere Reaktion die Blau- oder vielmehr, bei richtigem Zusatze von Kupfersulfatlösung, die Blauviolettfärbung als eine den Eiweifskörpern gemeinschaftliche erkannt und gleichzeitig angegeben, dafs sie auch bei mikroskopischen Untersuchungen brauchbar sei (1857). Die festen Eiweifskörper werden zuerst mit der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, sodann mit Kali oder Natronlauge betupft und von dem sich dabei bildenden und anhängenden Niederschlage von Kupferoxydhydrat durch Abspülen mit Wasser gereinigt.

Zum Nachweise von Eiweifskörpern in keimenden Samen hat sich dieser Reaktion J. Sachs und nach ihm L. Just bedient. Sachs legte nicht allzu dünne Schnitte des Endosperms in konzentrierte Lösung von Kupfervitriol und brachte sie dann, nachdem sie mit viel Wasser abgeschweift worden, in heifse Kalilauge.

Bei einer mikrochemischen Prüfung von Roggen- und Weizensamen auf ihre Eiweifskörper hat Vf. das folgende Verfahren praktisch gefunden:

Die Samen werden nicht erst in Wasser oder Weingeist aufgeweicht, sondern direkt in mäfsig verdünnte Kupfersulfatlösung gebracht und, nachdem sie darin 12 bis 24 Stdn. (bei der Zimmertemperatur) verweilt und durch Einlegen zwischen Fliefspapier von der adhärierenden Salzlösung befreit worden, zur Anfertigung von Schnitten verwendet. Diese letzteren werden in einem auf einem Objektträger bereit gehaltenen Tropfen mäfsig verdünnter Alkalilauge gelegt. War der Schnitt nicht zu dick, so trat die Reaktion fast augenblicklich ein. Ausscheidung von Kupferoxydhydrat selbst in Präparaten von beträchtlicher Dicke findet dabei nicht statt.

In entsprechend angefertigten Schnitten färbte sich diejenige Zellpartie, welche sich unmittelbar unter dem Keime befindet, und welche Schacht Keimlager benannt hat, blauviolett, während der innere Teil des Keimes eine rosarote Färbung annahm.

Das Auftreten dieser letzteren Farbe weist darauf hin, dafs nicht nur in Pflanzenkeimlingen, sondern bereits in Pflanzenembryonen Pepton, resp. Hemialbumose, welcher die Biuretreaktion ebenfalls zukommt, präexistierend enthalten ist. (Landw. Vers.-Stat. **33**. 229—30.)

G. Mankiewicz, *Nachweis von Phosphor.* Der Vf. macht darauf aufmerksam, dafs nach der von Mitscherlich angegebenen Methode, Phosphor in Substanz in unoxydiertem Zustande zu erkennen, leicht kleine Mengen Phosphor übersehen werden können, wenn gleichzeitig Carbolsäure vorhanden ist. Dieselbe verhindert das Leuchten selbst dann, wenn die Säure mit Natronlauge etc. neutralisiert wurde. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. in Berlin 1886. 421. Posen.)

Ad. Carnot, *Über die Trennung des Arsens von Antimon und Zinn.* Anwendung der vom Vf. (S. 379. 380) beschriebenen Hyposulfitmethode. (C. r. **103**. 343—45. [2.*] August.)

Berthelot und **André**, *Über die Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen und über die Bestimmung desselben im Boden.* (C. r. **103**. 299—301. [2.*] August.)

Th. Schlösing, *Über die Bestimmung des Ammoniaks.* (C. r. **103**. 301—3. [2*.] August.)

Kleine Mitteilungen.

Der neueste Dünger, von Arthur Haupt. Dieser besteht aus einer Mischung von Torfstreudünger mit Thomasschlackenmehl und wird als außerordentlich wirksam empfohlen. (Landwirtschaftl. Post 1886. 145.)

Schutz des Eisens gegen das Rosten, von Meritens. Man stellt den zu schützenden Eisenkörper in ein elektrolytisches Gefäß als Anode; die Flüssigkeit ist ganz reines, destilliertes Wasser, welches bis 80° C. erwärmt ist. In wenig Minuten schon bedeckt sich der Körper mit einer schwärzlichen Schicht, welche ihn vor jedem Angriffe des Sauerstoffes schützt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Operation vollständig beendet. Selbstverständlich muß die elektromotorische Kraft und die Intensität des Stromes eine gut entsprechende sein: eine zu geringe Spannung der Stromquelle würde die Zersetzung des Wassers bei dieser Temperatur nicht gut einleiten; eine zu hohe würde den Niederschlag pulverartig machen. Das Verfahren des Vf's. ist für alle Arten von Eisen anwendbar, sowohl für hämmerbaren Guß, für Stahl, als auch für weiches Eisen. Es bildet offenbar eine ausgezeichnete Anwendung der Elektrizität. (Ztschr. f. Elektrotechnik **4.** 448.)

Inhalt: Anschütz, R., und E. Romig, Einwirkung von Salpetersäure auf das unsymmetrische Diphenyläthan 797. — Backelandt, L., Oxydation der Chlorwasserstoffsäure 789. — Baubigny, H., Umwandlung der Amide in Amine 794. — Berthelot und André, Verdrängung des Ammoniaks 799. — Bouchardat, G., und J. Lafont, Inaktives Terpilenol 797. — Carnelley, Th., u. J. Schleselman, Amidodiphenylsulfonsäure 795. — Carnot, Ad., Trennung des Arsens von Antimon und Zinn 799. — Degener, Bestimmung des Wassers in Erdalkalihydraten 790. — Divers, E., und T. Shimidzu, Mercurisulfite 791. — Duclaux, E., Mittel, um die Reinheit flüchtiger Körper zu bestimmen 789. — Ebeling, A., Elektromotorische Kraft der Thermoelemente 785. — Ellis, G. E. R., Gebrauch v. Seifenlösungen beim Titrieren 797. — Fries, H. F., Einwirk. von Naphtylamin auf Cyanurchlorid 793. — Gerlach, G. Th., Spez. Gewichte einiger Lösungen 786. — Gerson, G., Abkömmlinge der Brenztraubensäure 791. — Gerstmann, Strömung von Flüssigkeitsgemischen durch kapillare Röhren 785. — Gräbe, C., Konstit. von Euxanthon und Diphenylenketonoxyd 797. — Grimaux, E., und L. Lefèvre, Umwandl. der Glykosen in Dextrine 793. — Haupt, A., Der neueste Dünger 800. — Henry, L., Monosubstit. Haloidderivate des Acetonitrils 793. — Jacoby, O., Kohlenstoffreichere aliphatische Verbindungen 795. — Johnson, G. St., Silbercarbonat 790. — Klobukow, N. v., Zersetzung des Äthylätherdampfes durch den Induktionsfunken 793. — Laval. C. G. P. de, Laktokrit 797. — Le Chatelier, H., Die numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes 786. — Lippmann, E., Synthese von Oxychinolincarbonsäure 797. — Mackintosh, J. B., Einwirk. von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure 789. — Mac Leod, H., Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen 789. — Mankiewicz, G., Nachweis von Phosphor 799. — Mann, L., Atomaufbau in den chem. Verbind. 786. — Masson, O., Diäthylensulfidmethylsulfinsalze 792; Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden 792. — Maumené, E. J., Verb. des Wassers mit Salzen 790; Der wasserlösliche Schweiß 793. — Meritens, Schutz d. Eisens gegen das Rosten 800. — Meyer, R., Einwirk. von Chlor und Brom auf organ. Bromide und Jodide 791. — Michael, A., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige organische Verbindungen 791. — Michael, A., und G. M. Browne, Alloisomerie in der Crotonsäurereihe 797. — Orloff, P., Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol 793. — Perkin, W. H., Bildung von Säuren aus Aldehyden und Bild. von Ketonen 792. — Pringsheim, Chem. Wirk. des Lichtes auf Knallgas 790. — Schlösing, Th., Best. d. Ammoniaks 799. — Schmidt, E., Angelikasäure in d. Sumbulwurzel 792; Chelidoninsäure 792; Äpfelsäuren 792; Zinksalz der Methyläthylessigsäure 792; Jervasäure 797; Caffein 797. — Senier, A., Geschichte des Cyanchlorids 793. — Siwoloboff, A., Dichlorhydrin des Mannits 792. — Skraup, Zd. H., Farbenreakt. zur Beurteil. der Konstit. der Carbonsäuren des Pyridins 792. — Skraup, Zd. H., u. Ph. Brunner, Chinolinderiv. 797. — Spring, W., Legierungswärme von Blei und Zinn 789. — Szymanski, F., Mikrochem. Prüfung von Pflanzensamen auf Eiweißkörper 799. — Teplow, M. N., Die Schwingungsknotentheorie 786. — Thomsen, Th., Gleichgewichtsverhältnisse in wässer. Lösungen 789. — Unna, P. G., Darst. einer guten Carminlösung 799. — Vincent, C., Reakt. von Dipropylamin mit Metallsalzen 793. — Vincent, C., u. J. Chappuis, Einwirk. von Alkylchloriden auf Ammoniak u. die Methylamine 792. — Vogel, H. W., Chem. Wirk. des Lichtes 785. — Werner, E., Bromsubstitutionsprod. der aromat. Reihe 789. — Widmann, O., Darst. der Hydrocarbostyrile 795. — Willgerodt, Einw. von Acetonchloroform auf aromat. Kohlenwasserstoffe 795. — Willgerodt und Ferka, Einw. v. Pikrylchlorid auf salzs. Phenylhydrazin 797. — Williams, W. C., Reaktionen, welche Nitroxyl- oder Nitrylchlorid geben 792.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraße 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 17 und 18 (Bd. II. Lief. 1 und 2) sind soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

№ 43. Chemisches Central-Blatt. 27. Oktober 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

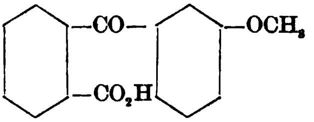
C. Nourrisson, *Über die Anisolphtaloylsäure.* Wir verdanken FRIEDEL und CRAFTS eine Methode zur Darstellung der Ketonsäuren, welche darin besteht, das Phtalsäureanhydrid mit einem aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorid zu kondensieren. FRIEDEL und CRAFTS sagen selbst, dafs man einen Kohlenwasserstoff nicht durch eine Säure oder einen Alkohol ersetzen kann, wegen des Einflusses, den das Hydroxyl dieser beiden Körperklassen auf das Aluminiumchlorid ausübt. In der Absicht, diese synthetische Methode auf eine neue Klasse von Verbindungen auszudehnen, ersetzte ihn der Vf. auf Veranlassung von GRÄBE durch einen Äther, das Anisol, welches zwar Sauerstoff, aber nicht als Hydroxyl, enthält. Frühere Versuche, welche im Laboratorium von GRÄBE mit Anisol, Chloroform und Aluminiumchlorid ausgeführt worden waren, hatten keine Resultate ergeben. Mit Benzoylchlorid war unter denselben Bedingungen nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten worden; das Phtalsäureanhydrid dagegen lieferte eine neue Säure, welche zahlreiche Reaktionen giebt, die denen der Benzoylbenzoësäure und Toluylbenzoësäure entsprechen.

Die Anisolphtaloylsäure hat die Formel $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4{<}{}^{CO-C_6H_4OCH_3}_{CO_2H}$. Um sie darzustellen, mischt man 50 g Phtalsäureanhydrid mit 150 g Anisol und setzt in der Kälte 40 g Aluminiumchlorid hinzu; nachdem die Reaktion vorüber ist, fügt man von neuem 30 g Aluminiumchlorid hinzu und erhitzt $^3/_4$ Stunden im Wasserbade. Die dunkel gefärbte Masse wird hierauf in kaltes Wasser gegossen und stark umgerührt, bis sie gelb geworden ist; dann erhitzt man einige Zeit lang, läfst absetzen, dekantiert das Wasser, wäscht den Rückstand mehrmals aus und löst ihn zuletzt in Ammoniumcarbonat. Durch Zusatz von Salzsäure erhält man aus dieser Lösung die Anisolphtaloylsäure als eine gelbe, weiche, harzige Masse, welche man nach dem Trocknen mehrmals aus Toluol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man 25 g der rohen Säure. Bei der Benennung dieser Säure ist der Vf. der von FRANZ MEYER (Ber. Chem. Ges. **15.** 636) vorgeschlagenen Nomenclatur gefolgt; dieser giebt dem Radikal $CO_2H.C_6H_4.CO$ den Namen *Phtaloyl* und nennt die Säure, welche durch Einwirkung der Xylole und des Mesitylens auf Phtalsäureanhydrid entsteht, Xylolphtaloylsäure, resp. Mesitylenphtaloylsäure.

Mit Anisol würde man demnach die entsprechende Anisolphtaloylsäure haben. Schmelzpunkt 141—143°, sie schmilzt ebenfalls in siedendem Wasser, wie mehrere ihrer unlöslichen Salze. Sie destilliert nicht ohne Zersetzung, ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst im siedenden, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Essigsäure und krystallisiert am leichtesten aus Toluol. Das Natriumsalz, $C_{15}H_{11}O_4Na$ und das Ammoniumsalz, $C_{15}H_{11}O_4(NH_4)$, bildet weifse, sehr leicht lösliche Nadeln. Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht erhalten werden, es bildet sich stets das saure Salz $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{12}O_4$. Aufserdem wurde dargestellt: das Calcium-, Barium-, Silber- und Kupfersalz. Das Natriumsalz spaltet sich beim Schmelzen mit kaustischem Kali in Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure (Schmelzpunkt 208—211°), die sich in Phenol und Kohlensäure

zersetzt. Diese p-Oxybenzoësäure entsteht durch Einwirkung des geschmolzenen Kalis auf vorher gebildete Anissäure.

Die Konstitution der Anisolphtaloylsäure wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Sie giebt bei 100° mit Brom ein Monobromderivat, $C_{15}H_{11}O_4Br$, welches bei 194—196° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkalien, Chloroform und Alkohol leicht löslich ist und aus Essigsäure in weifsen, kurzen Nadeln krystallisiert.

Einwirkung von Reduktionsmitteln. Mit Salzsäure und Zink giebt die Anisolphtaloylsäure einen den Lactonen ähnlichen Körper nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C_6H_4OCH_3}{CO_2H} + H_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-C_6H_4OCH_3}{CO}\!\!>O + H_2O.$$

Dieser Körper schmilzt bei 116—117°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure in der Wärme. Es scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in weifsen, konzentrisch gruppierten Nadeln ab; in Natronlauge ist er in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen löslich.

In alkalischer Lösung (Ammoniak und Zinkstaub) ist die Reduktion vollständiger und erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C_6H_4OCH_3}{CO_2H} + 2H_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-C_6H_4OCH_3}{CO_2H} + H_2O.$$

Diese neue Säure schmilzt bei 110—111°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Essigsäure; sie krystallisiert in Nadeln, löst sich in kalter Natronlauge, sowie in Barytwasser. Das Natriumsalz ist $C_{15}H_{13}O_3Na + {}^1/_2 H_2O$.

Umwandlung der Anisolphtaloylsäure in einen Körper der Anthracengruppe. Erhitzt man Anisolphtaloylsäure mit Schwefelsäure sechs Stunden auf 120° und giefst das Produkt in Wasser, so erhält man einen Niederschlag, welcher die Eigenschaften des eigentlichen Oxyanthrachinons besitzt. Die Bildung dieser Substanz aus der Anisolphtaloylsäure beweist, dafs letztere die oben angegebene Konstitution besitzt, d. h. dafs sich die Hydroxylgruppe zu keiner der beiden CO-Gruppen in der Orthostellung befindet. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C_6H_4OCH_3}{CO_2H} = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3OCH_3 + H_2O.$$

Die Schwefelsäure hat aber die Gruppe OCH_3 verseift.

Destilliert man Anisolphtaloylsäure mit Zinkstaub, so erhält man Anthracen. Es findet Deshydratation und vollständige Reduktion statt unter Beseitigung der Methoxylgruppe. Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als es unzweifelhaft ist, dafs die Methoxylgruppe angegriffen wird, wenn man eine Verbindung, welche sie enthält, z. B. das Anisol, mit Zinkstaub destilliert.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Anisolphtaloylsäure bei 150°. Man erhitzt in geschlossenen Röhren 1 Tl. Anisolphtaloylsäure mit 8 Tln. konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 150° sechs Stunden lang. Die Produkte der Reaktion sind Methylchlorid, Phenol, Phtalsäure und eine schwarze, geschmolzene Masse. Diese wurde in kaustischem Natron gelöst und die rotviolette, filtrierte Lösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, der rotbraune Niederschlag dann in Alkohol gelöst, durch Tierkohle gereinigt und endlich die alkoholische Lösung in Wasser gegossen. Der hierbei erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag bildet ein weifses, amorphes Pulver, welches bei 80° erweicht, ohne zu schmelzen, und sehr löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure und Toluol ist. Dieser Körper scheint aus keinem dieser Lösungsmittel zu krystallisieren, ist unlöslich in Wasser und Petroleumäther und giebt beim Schmelzen mit kaustischem Kali Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Aus den Resultaten der Analyse konnte keine Formel berechnet werden, wahrscheinlich weil das Produkt nicht genügend rein war; seinen Eigenschaften nach scheint der Körper den Phtaleïnen nahe zu stehen.

Kondensation der Anisolphtaloylsäure mit Phenol. Man erhitzt die Säure mit Phenol

und Zinnchlorid auf 115—120°, wäscht die Masse mit Wasser und löst sie dann in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle gereinigt und dann mit angesäuertem Wasser gefällt. Der Niederschlag löst sich in einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat mit roter Farbe auf, ähnlich der des Phenolphtaleïns. Diese Lösung wird durch Salzsäure gefällt und der erhaltene Körper durch Filtration getrennt; enthält er unorganische Produkte, so löst man ihn in Alkohol, filtriert und fällt mit Wasser und wiederholt das Verfahren, bis die Substanz beim Verbrennen keinen Rückstand hinterläfst. Dieser Körper ist in Natron, Ammoniak, Barytwasser und Natriumcarbonat mit violettroter Farbe löslich, wird durch Schwefelsäure kirschrot gefärbt und durch Säuren aus seinen alkalischen Lösungen vollkommen gefällt. Er ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Toluol, Chloroform und Äther und scheint aus keinem dieser Lösungsmittel zu krystallisieren. Er besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, wird bei 80° langsam weich und ballt sich, unter Wasser erhitzt, zusammen.

Die Kondensation hatte den Zweck, den Monomethyläther des Phenolphtaleïns zu erhalten:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COC_6H_4OCH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + C_6H_5OH = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OH \end{matrix} \right. \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + H_2O.$$

Die Analyse gab indessen keine mit der Zusammensetzung dieses Äthers übereinstimmende Zahlen.

Es ist möglich, dafs das Produkt nicht rein war. Seine Reaktionen sind die eines Phtaleïns. (Bull. Paris **45.** 203—8. 5. August.)

E. Hardy und **G. Calmels,** *Diskussion der Reaktionen des Pilocarpins.* (C. r. **103.** 277—80. [26.*] Juli.)

H. Weidel und **H. Strache,** *Zur Konstitution des α-Dichinolins.* Das Dichinolyl, welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, liefert bei der Oxydation Kyklothraustinsäure, $C_{17}H_{12}N_2O_8$; Chinaldinsäure, $C_{10}H_7NO_2$; α-Oxyisocinchomeronsäure, $C_7H_5NO_5$; Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2$. Aus der Kyklothraustinsäure entsteht bei weiterer Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}N_2O_7$, aus welcher Isocinchomeronsäure (α'β-Pyridindicarbonsäure) und Anthranilsäure entsteht. Die Oxyisocinchomeronsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine als α-Oxynikotinsäure zu betrachtende Säure, ($C_6H_5NO_3$), welche bei der Destillation in Kohlensäure und in das α-Oxypyridin, (C_5H_5NO), zerfällt. Die Entstehung der aufgezählten Oxydationsprodukte, welche sämtlich als in der α-Stellung substituierte Chinolin-, resp. Pyridinderivate zu betrachten sind, beweisen, dafs die beiden, das Dichinolyl konstituierenden Chinolylreste im Pyridinringe in der α-Stellung verbunden sind und daher dem α-Dichinolin die Formel Py$_\alpha$ - Py$_\alpha$ - Dichinolyl zugesprochen werden mufs. (Monatsh. **7.** 280 bis 307. 1. Juli. Wien. Barth's Laboratorium.)

H. Weidel und **G. Gläser,** *Zur Kenntnis einiger Dichinolylverbindungen.* Die Vft. geben von ihrer Untersuchung folgende Resultate:

1. Durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das Pyα—Pyα-Dichinolyl entstehen die

Pyα—Pyα-Dichinolyl-α-Monosulfosäure
Pyα—Pyα-Dichinolyl-α-Disulfosäure
Pyα—Pya-Dichinolyl-β-Disulfosäure.

2. Durch die Auswechselung der $—SHO_3$-Reste in den Sulfosäuren durch die OH-Gruppe werden Oxyprodukte des Dichinolyls gebildet, welche als

α-Oxy- (Pyα—Pyα-) Dichinolyl
α-Dioxy-(Pyα—Pyα-) Dichinolyl
β-Dioxy-(Pyα—Pyα-) Dichinolyl

zu bezeichnen sind.

3. Ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs der Eintritt der Sulfogruppe, resp. der OH-Gruppe im Dichinolyl im Benzolkerne erfolgt. (Monatsh. **7.** 308—30. 1. Juli. Wien, Barth's Laboratorium.)

A. Ladenburg, *Über die Synthese des aktiven Coniins.* Aus α-Picolin wird durch Erhitzen mit Paraldehyd α-Allylpyridin, eine bei 191° siedende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit erhalten, und dieses geht bei Behandlung mit Natrium und Alkohol in eine

Base, das α-Propylpiperidin über, die chemisch identisch ist mit Coniin. Dies wurde durch Vergleichung der Base selbst und ihrer Salze, sowie durch die Einwirkung der salpetrigen Säure und durch Herstellung des von HOFMANN entdeckten Conyrins nachgewiesen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dafs den vorliegenden Angaben entgegen, reines Conyrin keine Fluoreszenz zeigt. Das synthetische α-Propylpiperidin wirkt auch physiologisch wie Coniin, was FALCK nachweisen konnte. Dagegen unterscheidet es sich von dem Coniin durch seine optische Inaktivität. Die Spaltung der synthetischen Base in zwei optisch aktive Isomere gelang durch Darstellung der rechtsweinsauren und der Jodkadmiumsalze. Der Drehungswinkel der rechtsdrehenden Modifikation erwies sich mit dem des Coniins als identisch, und damit ist die erste vollständige Synthese eines Alkaloids gelungen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 126—27.)

E. Schmidt, *Untersuchungen über die Berberisalkaloide: Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin.* Von dem Berberin wird eine interessante, durch grofse Beständigkeit ausgezeichnete Chloroformverbindung und eine Verbindung mit Wasserstoffpolysulfid, H_2S_x, besprochen. Letztere stellt sich den entsprechenden Verbindungen des Strychnins und Brucins bezüglich der Zusammensetzung und des Verhaltens an die Seite. Vom Hydrastin erörtert der Vf. die leichte Darstellungsweise, das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen. das Verhalten der Salze, das Verhalten gegen Jodäthyl und gegen Oxydationsmittel. Er erwähnt dankbar die grofse Liberalität, mit der ihm die Firma PARKE, DAVIS & Co. in Boston sehr bedeutende Mengen von Berberisalkaloiden und Berberisdroguen zur Disposition gestellt habe.

Vf. bespricht ferner das *Chelidonin, Chelerythrin* und *Sanguinarin* und bezweifelt vorläufig die Identität der beiden letzteren Alkaloide.

In der Scopolea japonica (Wurzel) wurden im Laboratorium des Vf's. *Atropin* und *Hyoscyamin* aufgefunden. Die Rohalkaloide enthalten ferner Tropin in reichlicher Menge; ob dieselben auch Hyoscin enthalten, sollen die weiteren Untersuchungen lehren.

Vf. bespricht ferner die Untersuchungen von GRAM, nach denen Cholinplatinchlorid durch verdünnte Salzsäure vollständig in das Platinsalz des giftigen Neurins übergeführt werden soll. Letzteres ist nicht der Fall, wie der Vf. durch neue Versuche und durch Analyse der GRAM'schen Originalpräparate feststellte. Hierdurch werden die bezüglichen, von BRIEGER ausgeführten Untersuchungen vollkommen bestätigt. Vf. stellt weitere Mitteilungen über die unter seiner Leitung ausgeführten Versuche über *Cholin*, sowie über andere cholinartige und neurinartige Verbindungen in baldige Aussicht. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 421.)

Joh. Walter, *Über ein Vorkommen des Akridins.* Die Chemiker, welche sich in der Technik mit der Fabrikation des Diphenylamins beschäftigen, werden wohl auch das Produkt bemerkt haben, welches beim Destillieren des Rohdiphenylamins zuletzt übergeht, nicht mehr weifs und fest, sondern gelb und schmierig ist. Da sich dieser Rückstand besonders dadurch charakterisiert, dafs er auf weichere Hautstellen sehr reizend einwirkt, so vermutete Vf. Akridin in demselben, was sich auch bei einer näheren Prüfung bestätigt hat. Das Destillat wurde zunächst mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, dann viel kaltes Wasser hinzugefügt, die Lösung von den abgeschiedenen schmierigen Substanzen abgezogen und mit Natronlauge fraktioniert gefällt. Diejenigen Abscheidungen, welche beim Stehen über Nacht fest wurden, behandelte Vf. mit verdünnter Schwefelsäure und versetzte diese Lösung mit einer solchen von Natriumdichromat, wobei Akridin als Chromat ausfällt und verunreinigende Substanzen zum teil oxydiert werden.

Aus dem abfiltrierten, gut gewaschenen und schliefslich mit Ammoniak zersetzten Niederschlage wurde das Akridin mit kochendem Wasser ausgezogen. Obgleich hierzu grofse Flüssigkeitsmengen erforderlich sind, so war dafür die beim Erkalten in Blättchen sich abscheidende Substanz schon fast reines Akridin. Es genügte die Überführung in das schwefligsaure Salz und Zersetzung desselben, um ein ganz reines Präparat mit allen dem Akridin zukommenden Eigenschaften zu erhalten.

Wie entsteht das Akridin bei der Diphenylaminfabrikation? Vf. glaubt, dafs hierbei die von GRÄBE (Ber. Chem. Ges. **17**. 1370) aufgefundene Akridinsynthese aus o-Tolylphenylamin stattfindet. Auch das reinste Anilin des Handels enthält sicher geringe Mengen der Toluidine, welche bei der Verarbeitung, wie sie hier geschieht, in die Ditolylamine und Phenyltolylamine übergehen, von welchen das Orthophenyltolylamin unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff Akridin bildet, welches sich schliefslich in den Rückständen konzentriert und dadurch bemerkbar wird. (Journ. prakt. Chem. [N. F. **34**. 134—35.)

J. H. Reed, *Über β-Naphtoakridin.* Im Anschlusse an seine Versuche (S. 196), die Naphtylamine mittels Aldehyd und Aceton in die zugehörigen Dimethylnaphtochinoline umzuwandeln, hat Vf. die Einwirkung von Methylal und Aceton auf β-Naphtylamin bei

Gegenwart von Salzsäure studiert. Unter den Produkten dieser komplizierten Reaktion findet sich aufser sehr geringen Mengen des erwarteten Methylnaphtochinolins und einer reichlicher entstandenen, schön krystallisierenden Base: $C_{24}H_{20}N_2$, das bisher unbekannte

$$\beta\text{-Naphtoakridin, } C_{21}H_{13}N = C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_{10}H_6.$$

Dasselbe scheidet sich aus Aceton in langen, strohgelben Nadeln (von 216° Schmelzpunkt) ab. Nähere Mitteilungen über diese Basen, sowie die Dimethylnaphtochinoline, auf die baldige ausführliche Veröffentlichung seiner Versuche verschiebend, bemerkt Vf., dafs das Naphtoakridin seine Entstehung der Kondensation von Formaldehyd (aus Methylal) und β-Naphtylamin verdankt. Die Wechselwirkung anderer Basen mit Methylal soll in Angriff genommen werden. Anilin liefert mit letzterem ein weifses Produkt von den Eigenschaften des Hydroakridins. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 160. Juli. Leipzig.)

E. Harnack, *Über die Alkaloide der Jaborandiblätter.* Über das Vorkommen einer dritten Base in den Jaborandiblättern, *Pilocarpidin* benannt, und das aus demselben erhaltene Umwandlungsprodukt *Jaboridin* hat Vf. bereits vor längerer Zeit berichtet. Zur Vervollständigung ist aus der neueren Mitteilung des Vf's. über den Gegenstand folgendes hinzuzufügen:

Die Wirkung des Pilocarpidins und Pilocarpins ist im wesentlichen die gleiche, nur wirkt das Pilocarpidin im allgemeinen beträchtlich schwächer, als das Pilocarpin. Dieser Unterschied macht sich besonders geltend bei Kaninchen, welche durch 0,1 Pilocarpin getötet werden, dagegen 0,5 Pilocarpidin subcutan und 0,3 intravenös ohne schwere Störungen der Gesundheit ertragen; nur die Salivation tritt auch nach Pilocarpidin stark hervor und ist oft sehr hochgradig. Bei jungen Kätzchen ist die Übereinstimmung der Wirkung beider Basen am vollständigsten. Bei Fröschen rufen kleinere Dosen Pilocarpidin am Herzen anfänglich eine erregende Wirkung, sei es auf den Muskel selbst oder auf die automatischen Ganglien hervor, ein Umstand, welcher die gleichzeitige Einwirkung auf die Vagi nicht deutlich zur Erscheinung kommen läfst. Gröfsere Dosen lassen jedoch die gleiche Wirkung auf die Vagusendigungen, wie nach Pilocarpin, resp. Nicotin, erkennen und führen schliefslich Lähmung des Herzens herbei.

Die Wirkung des Jaboridins auf Herz und Pupille verhält sich ebenso, wie die des Jaborins (resp. Atropins), nur erheblich schwächer. (Arch. für exper. Pathol. **20.** 439; Med. C.-Bl. **24.** 605—6.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Ed. Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen,** *Über die Gegenwart von Lecithin in den Gewächsen.* (C. r. **103.** 388—90. [9.*] August.)

A. Hilger und **L. Gross,** *Die Bestandteile einzelner Organe des Weinstockes.* (Landw. Vers.-Stat. **33.** 176—96.)

William Gossels, *Die Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers.* Über die Quelle der Salpetersäure des Harns geben die bisherigen, dahin gehörigen Untersuchungen keinen genügenden Aufschlufs; es bleibt zunächst unentschieden, ob die Nitrate ausschliefslich aus der Nahrung stammen oder (wenigstens teilweise) im Tierkörper entstehen. Jedenfalls scheinen bei den einzelnen Tierklassen Verschiedenheiten zu herrschen. Denn, während der Hundeharn bei Fleischnahrung frei von Nitraten ist, scheidet der Mensch bei derselben Nahrung Salpetersäure aus. Der Mensch mufs also einen Teil der Nitrate, welche sich entweder im Körper bilden oder durch die Nahrung eingeführt werden, nicht verändern können. Bei dieser Sachlage stellte Vf. auf Veranlassung von Th. Weyl Versuche über die Zersetzung eingeführter Nitrate zunächst am Menschen, dann an der Ente und am Huhne an, was Röhmann (**81.** 378. 485), Weyl und Citron (**84.** 672; **86.** 39) in gleicher Weise beim Hunde und Kaninchen gethan hatten. Die Analysen wurden mit dem von den beiden letzteren beschriebenen Apparate ausgeführt.

Die Menge der ausgeschiedenen Salpetersäure bleibt, wie Vf. durch Versuche an sich selbst nachwies, nahezu konstant, erfährt jedenfalls keine Vermehrung nach Kaliumnitratzufuhr. Auch läfst der Mensch eingeführte Salpetermengen bis zu 3 g fast vollständig verschwinden, verarbeitet dieselben also chemisch und wandelt sie in andere Produkte um. Versuche an Harnsäurebildnern thaten dar, dafs dieselben den gröfseren Teil des zugeführten Salpeters in andere Produkte verwandeln, dagegen nur den kleineren Teil in Form von Salpetersäure mit den Exkrementen ausscheiden.

Was die Verwertung der im Organismus verschwundenen Nitrate anbetrifft, so könnte man annehmen, daſs ebenso, wie im Harn, spontan eine Reduktion der Nitrate zu Nitriten stattfindet, auch im Körper Reduktionsprozesse vor sich gehen, deren Endprodukt Ammoniak wäre. (Inaug.-Dissert. 4. Mai 1886. Berlin.)

P. Baessler, *Die Assimilation des Asparagins durch die Pflanze.* (Landw. Vers.-Stat. **33**. 231—40.)

A. Frank, *Über den Wert und die Verwendbarkeit des Thomasschlackenmehles für den Ackerbau.* Der Vf. giebt einen Überblick über die Entwicklung des Thomasprozesses und die Nutzbarmachung der Phosphorsäure in der Schlacke. Er weist besonders auf die Versuche hin, hochprozentige Präparate, resp. Alkaliphosphate etc., herzustellen. Den Grund, weshalb dieser Fabrikationszweig jetzt beeinträchtigt ist, findet er in der Auffindung groſser Phosphatlager, der Zunahme der Ammoniaksodafabrikation und damit verbundenen Verteuerung der Salzsäure, und endlich in der oft gefundenen günstigen Wirkung der rohen, aber fein gemahlenen Schlacke. Besonders auf humosen Böden, Wiesen etc. hat sich oft die rohe Schlacke auf das günstigste bewährt. Die frühere Vermutung, daſs die in der Schlacke enthaltenen Sulfide, resp. das Eisenoxydul der Vegetation schädlich werden könnten, hat sich bei gut durchlüfteten Böden nicht bestätigt und konnte schon a priori bezweifelt werden.

Von Interesse erscheint rücksichtlich der Düngerwirkung der Thomasschlacke die Entdeckung, daſs die Phosphorsäure in derselben als Quadriphosphat vorhanden ist. Darauf hat Kraut (Hannover) ein kalkbasisches Aufschlieſsungsverfahren für geringwertige und Eisenphosphate begründet. Die Zerkleinerung und Aufschlieſsung der Schlacke wird nach dem Vf. durch die von ihm empfohlene Behandlung mit Chlormagnesium wesentlich gefördert. Ebenso hat sich gezeigt, daſs die Lösung so mit Magnesia aufgeschlossener Schlacke ein sehr wirksames Klär- und Fällungsmittel für Sielwasser und Spüljauchen liefert. Vf. weist schlieſslich noch darauf hin, daſs eine Konkurrenz von Superphosphat und Thomasschlacke kaum existiert, da ersteres für intensive Kulturen stets seinen vollen Wert behalten werde, das Thomasmehl dagegen infolge des billigen Preises der Phosphorsäure darin den groſsen, in Deutschland vorhandenen Flächen geringeren Bodens zu gute kommen wird. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 118—19. Charlottenburg.)

Fittbogen, *Über Kulturversuche mit Phosphatdüngung.* Der Vf. hat in zwei aufeinander folgenden Jahren Kulturversuche mit Phosphatdüngung im freien Felde und nach der Hellriegel'schen Sandmethode in Töpfen gemacht. Er beschränkt sich zunächst auf die Mitteilung der Topfversuche. Bei denselben waren alle Vegetationsbedingungen bis auf Menge und Qualität der Phosphate gleich gehalten, ferner wurde der Einfluſs der Zufuhr von Humussäure, resp. humussauren Salzen bei wechselnden Phosphorsäuregaben und Phosphatqualitäten untersucht.

Als Versuchspflanze diente kleine Gerste (Hordeum vulgare). Bei den ersten Versuchen war gefunden worden, daſs das Maximum der Produktion an oberirdischer Trockensubstanz bei Zufuhr von Mono- und Dicalciumphosphat erreicht wird, wenn per Topf 0,142 g P_2O_5 (ein Molekül) gegeben werden. Von dieser Menge wurde bei späteren Versuchen mit Thomasschlacke und den aus ihr dargestellten Präzipitaten nach Scheibler und Hoyermamn ausgegangen, d. h. dieselbe, resp. die zwei- und dreifache Menge P_2O_5 in denselben gegeben. Das Resultat dieser Versuche läſst sich kurz dahin zusammenfassen, daſs sowohl die gemahlene Thomasschlacke, wie die beiden Präzipitate sich geeignet zeigten, bei einer Phosphorsäuregabe von 0,284 g pro Topf und unter lösender Wirkung von Humussäure die sechs Gerstenpflanzen eines Vegetationsgefäſses mit so viel Phosphorsäure zu versorgen, wie zur Erzielung des Normalertrages nötig war. Für die Praxis der Landwirtschaft ist hiernach die Aussicht vorhanden, daſs selbst auf Ackerland von geringer Bonität die Thomasschlacke als billigste Phosphorsäurequelle namentlich für Getreide sich beweisen werde. Der geringe Unterschied ferner, welcher zwischen Thomasschlacke und Präzipitat hervortrat, macht es höchst wahrscheinlich, daſs die kostspielige Umwandlung des Rohproduktes entbehrlich ist, und daſs es schon genügt, die Rohschlacke durch Verwitterung und mechanische Zerkleinerung für Düngzwecke tauglich zu machen.

Nachdem Vf. sich ebenfalls überzeugt hat, daſs die Krystalle der Thomasschlacke Tetracalciumphosphat im wesentlichen darstellen, daſs aber ferner oft groſse Mengen (16,5 p. c.) Oxyde und Oxydule von Eisen und Mangan in den Schlacken vorkommen, wurden für weitere Versuche die verschiedenen Phosphate rein dargestellt und zu Düngungsversuchen verwandt. In betracht gezogen wurden Mono-, Di-, Tri und Tetracalciumphosphat und Eisenphosphat. Diese Versuche wurden nun mit solchen mit Thomasschlacke in Verbindung gebracht.

Es ergab sich hieraus, daſs dieselbe Thomasschlacke, welche bei den wenigen Versuchen 93,2 p. c. des mit Monocalciumphosphat erzielten Trockensubstanzertrages lieferte,

jetzt nur 70,4 p. c. desselben gab, und dafs die reinen Präparate von Tri-, Tetracalcium- und Eisenphosphat noch einen etwas geringeren Wirkunswert besafsen. Eine Erklärung für die obige Differenz kann Vf. nicht geben.

Um die Wirkung der Humussubstanzen etc. auf die Aufnahme schwer löslicher Phosphorsäure durch die Pflanzen festzustellen, wurden die Phosphorsäuregehalte der Aschen der Ernteprodukte festgestellt. Es ergab sich: 1. der prozentische Gehalt der Körner und der vegetativen oberirdischen Organe an Reinasche schwankt innerhalb enger Grenzen, gleichviel, ob die Phosphorsäure als Mono- und Dicalciumphosphat oder in Form von Tricalcium, resp. Eisenphosphat, Thomasschlacke, Scheibler'schem oder Hoyermann'schem Präzipitat zur Verfügung stand.

2. Weit gröfseren Schwankungen unterliegt der prozentische Gehalt der Steinasche an Phosphorsäure von Körnern sowohl wie von Stroh und Spreu. Derselbe erhöht sich bei den Phosphaten von geringerer Wirkung durch Steigerung der Phosphorsäureration, mehr noch bei Gegenwart von humussaurem Calcium, und am meisten unter dem Einflusse freier Humussäure.

3. Bei dem Tricalcium- und Eisenphosphat der Thomasschlacke, dem Scheibler'schen und Hoyermann'schen Präzipitat erhöht sich bei vermehrter Produktion von Trockensubstanz sowohl die absolute Phosphorsäureaufnahme per Topf, wie die relative Aufnahme in Prozenten der mit der Nährstoffmischung zugeführten Phosphorsäure.

4. Die produktive Leistung der Phosphorsäure ist aber gröfser bei der ausschliefslich durch die Selbstthätigkeit der Wurzeln stattfindenden Phosphorsäureaufnahme aus dem Mono- und Dicalciumphosphat, als bei den Phosphaten von geringerem Wirkungswerte. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 168—69.)

Frank, *Über die Sulfitcellulose und die landwirtschaftliche Verwertung ihrer Nebenprodukte.* Der Vf. berichtet zuerst über die von Mitscherlich in die Technik eingeführte Gewinnung reiner Cellulosefasern aus Holz mittels Disulfiten und weist auf die Anwendbarkeit des Prozesses für Herstellung von Reincellulose für analytische Zwecke hin, welche durch die von Kellner bereits ausgeführte Darstellung reiner Cellulose aus Stroh erprobt ist. Die von Herstellung der Holzsulfitcellulose abfallenden Laugen, welche jetzt an vielen Stellen Belästigung und Verunreinigung der Flufswasser verursachen, lassen sich, wie Vf. gefunden hat, noch mit Vorteil landwirtschaftlich verwerten, da sie neben bedeutenden Mengen von Zucker (15—20 p. c. in der trocknen Masse) den Stickstoff und die Aschenbestandteile des Holzes enthalten, also für Fütterungs- wie für Düngungszwecke verwendbar erscheinen. Vf. wird über die in dieser Beziehung jetzt angefangenen Versuche später berichten. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 435. Charlottenburg).

Chr. Bohr, *Experimentelle Untersuchung über die Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes.* (Beibl. **10.** 224—26.)

Rudolf v. Jaksch, *Über das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Harn unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* (Separatabdr. aus dem Tagebl. der 58. Naturf.-Vers. in Strafsburg; C.-Bl. 1885. 905.)

H. Cordes, *Über den Fettgehalt der in die Genossenschaftsmolkereien gelieferten Milch und Bezahlung derselben nach dem Fettgehalte.* Mitteilungen über eine Arbeit von Fjord in Kopenhagen. (Forsch. a. d. Geb. der Viehhalt. 1886. 15—45.)

Lehmann, *Beiträge zur Physiologie der Milchbildung.* Gegenwärtig besteht noch eine Kontroverse über den zeitlichen Verlauf der Milchbildung. Von einer Seite wird behauptet, dafs ein grofser Teil der Milch erst während des Melkens von der durch den Melkreiz angeregten Milchdrüse produziert würde, während die entgegenstehende Ansicht dahin geht, dafs die Milchdrüse, kontinuierlich funktionierend, die Milch in der Zeit zwischen den einzelnen Gemelken bilde, so dafs durch die Operation des Melkens eben nur das fertig gebildete Sekret aus den Gängen und Zisternen der Drüse entzogen wird. Wäre erstere Ansicht die richtige, so nahm der Vf. an, dafs kurz vor dem Melken in die Blutbahn gebrachte Farbstoffe sich mit den der Drüse beim Melken zuströmenden Säften reichlich der Milch beimischen müfsten.

Bestände dagegen die letztere Ansicht zu Recht, so müfste nach der Injektion der Farbstoffe noch das regelmäfsige Quantum unveränderter Milch gewonnen werden, und erst in der späteren Milch Färbung auftreten.

Es wurden in zwei Versuchen einer Ziege konzentrierte indigschwefelsaure Natronlösung, resp. Alizarinlösung in kleine Hautvenen injiziert und gleich darauf fraktionsweise gemolken.

Es zeigte sich bei der ersteren Injektion nur die allerletzte Milch ganz schwach bläulich, die nach einer Stunde nochmals ermolkene dagegen deutlich blau gefärbt. Der in der Zwischenzeit gelassene Harn war tiefblau. Bei den Alizarinversuchen erschien die frische Milch vollständig normal und zeigte erst nach Zusatz von Natronlauge eine schwach rote Färbung. Die nach $1^1/_2$ Stunden ermolkene Milch war stark gefärbt. Vf. schliefst hieraus, daſs durch den Melkreiz eine keineswegs sehr bedeutende Strömung von Blutbestandteilen in die Milch stattfindet. Vf. äuſsert sich dann noch über die Art der sezernierenden Thätigkeit der Drüsen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 437—58. Berlin.)

St. Szcz. Zaleski, *Studien über die Leber.* I. *Eisengehalt der Leber.* Nach einer historischen Einleitung beschreibt der Vf. zuerst die Mittel, um die Leber blutleer zu machen, dann die von ihm angewendete Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens in der Leber und knüpft hieran die Resultate von 24 von ihm ausgeführten Analysen mit Leber von Hund, Pferd, Kaninchen, Igel, Rindsfötus, Hase.

Diese Resultate werden mit den von anderen Chemikern früher erhaltenen tabellarisch zusammengestellt.

Es schlieſsen sich hieran Mitteilungen über die qualitative Eisenuntersuchung der Leber und zuletzt eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate, welche folgendermaſsen lautet:

Alle bis jetzt veröffentlichten Eisengehaltsbestimmungen in der Leber, weil sie ausschlieſslich auf bluthaltigen Organen gemacht waren, haben nur einen relativen Wert. Durch genügende Durchspülung der Gefäſse kann man die Leber vollständig vom Blute befreien. Das geeignetste diesbezügliche Verfahren besteht in der Durchspülung der Lebergefäſse am lebenden Tiere. Die geeignetste Flüssigkeit ist die 2,5 prozentige Rohrzuckerlösung. Bei der makro- und mikroskopischen Untersuchung einer vollständig durchgespülten Leber findet man im allgemeinen keine wesentlichen Veränderungen des Gewebes derselben.

Das Eisen ist ein konstanter und integrierender Bestandteil des Lebergewebes, seine Menge jedoch schwankt in sehr breiten Grenzen. Es befindet sich in allen morphotischen Bestandteilen des Lebergewebes, und zwar sowohl im Zellleibe, wie im Zellkerne. Sämtliches Eisen der Leber befindet sich ausschlieſslich in organischen Verbindungen, und zwar in verschiedenen Albuminat- und Nucleoverbindungen. In der Eisennucleogruppe befindet sich eine eigentümliche Eisenverbindung, welche dadurch charakterisiert ist, daſs die Gegenwart des Eisens in derselben, im Gegensatze zu allen anderen Nucleoverbindungen, schon durch die unmittelbare Anwendung der Eisenreagenzien nachgewiesen werden kann. Von der Gruppe der Eisenverbindungen läſst sich eine, das *Hepatin*, isolieren.

In den verschiedenen Verbindungen ist das Eisen wenigstens in zwei, wahrscheinlich aber in drei Oxydationsstufen enthalten, von denen jedoch nur die Oxydverbindung in allen Fällen ausnahmslos enthalten, während die Oxydulverbindungen nur in 52 p. c. aller Fälle vorkommen. In 40 p. c. aller chemisch analysierten Fälle reicht die in der Leber vorhandene Phosphorsäuremenge nicht aus, um die ganze Eisenmenge zu finden. Bei einer Tierspezies scheint konstant die Eisenmenge, bei einer anderen die Phosphorsäuremenge zu überwiegen.

Die Menge der Trockensubstanz in der Leber schwankt, wie die des Eisens, in sehr breiten Grenzen. Durch Kohlensäure fällbare Eiweiſsstoffe sind in der Leber nicht vorhanden.

Die unmittelbare Anwendung der Reagenzien auf kleine Gewebsstücke, die „makrochemische Untersuchung“, sollte immer vor der „mikrochemischen“ auf feinen Schnitten vorgenommen werden. Eine momentane Berührung des Lebergewebes mit reinen benetzten Stahlinstrumenten, so wie sie bei der üblichen Schnittanfertigungsmethode gegeben ist, beeinfluſst nicht die mikrochemischen Reaktionen.

Von allen makrochemischen Eisenreaktionen ist die mit Rhodankalium und Salzsäure die empfindlichste, doch wegen der Behinderung derselben durch gröſsere Salzmengen nicht zuverlässig. Am zuverlässigsten und auch für die mikroskopische Untersuchung am geeignetsten sind die mit gelbem und rotem Blutlaugensalze und Salzsäure. Am einfachsten ist die Reaktion mit Schwefelammonium.

Die von Quincke und seinen Schülern bei der Eisenuntersuchung in den Organen erlangten negativen Resultate verdienen, als ausschlieſslich nur auf mikrochemischer Untersuchung beruhend, kein Vertrauen.

Da das Eisen, wenn auch ein konstanter und integrierender Bestandteil der Leber, doch groſsen quantitativen Schwankungen schon im physiologischen Zustande unterliegt, so ist der von Quincke eingeführte Begriff der „*Siderosis pathologica*“ ohne jede thatsächliche Begründung. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 453—502. August. [Juli.] Dorpat.)

Stutzer, *Über die Verdauung der Proteïnstoffe.* Der Vf. hat seine Versuche fortgesetzt, durch künstliche Verdauung die Verdauungskoeffizienten der Proteïnstoffe verschiedener Futtermittel festzustellen.

Er stiefs dabei auf folgende Schwierigkeiten.

Die aus Pankreas bereitete alkalische Verdauungsflüssigkeit war nur kurze Zeit haltbar; dann wirkten die in den Futtermitteln enthaltenen Fette insofern störend, als sie ebenfalls von den Fermenten angegriffen, als Seifen etc. die notwendigen Filtrationen hinderten. Vf. ist es nun gelungen, einen haltbaren Pankreasauszug herzustellen und bei den von Fett befreiten Futterstoffen gute Resultate zu erhalten. Bei früheren Versuchen mit saurem Magensafte fand Vf., dafs die durch Pepsin lösliche Menge Stickstoff stets genau abgegrenzt ist, und dafs daher die durch Pepsin löslichen und darin unlöslichen Proteïnstoffe qualitativ verschieden sein müssen.

Läfst man auf den in Pepsin unlöslichen Anteil der Futtermittel alkalischen Bauchspeichel einwirken, so ist es nicht möglich, den in Rauhfutter- und Kraftfuttermitteln enthaltenen Stickstoff vollständig in Lösung zu bringen, sondern nur einen ganz bestimmten Teil. Bisweilen, z. B. bei Palmkuchen, scheint Bauchspeichel aus dem pepsinunlöslichen Rückstande nichts mehr zu lösen. Auf den durch Pepsin nicht gelösten Anteil der Futterstoffe, welchem 2 g, oder bei voluminösem, schwerer verdaulichem Futtermittel 1 g ursprüngliche Substanz entspricht, läfst Vf. 100 ccm der alkalischen Verdauungsflüssigkeit bei 40° einwirken. Es ist gleichgültig, ob der Gehalt dieser Flüssigkeit an kohlensaurem Natron $^1/_4$—$^1/_2$ oder 1 p. c., ob die Zeit der Einwirkung 3—6 oder 9 Stunden beträgt. Stets wird unter den vom Vf. ermittelten Versuchsbedingungen das Optimum der Verdauung erreicht. Unter anderem teilt der Vf. einige Versuche mit künstlicher Verdauung bei Erdnufskuchen mit und fand mit den von E. v. Wolff durch Fütterungsversuche ermittelten gut übereinstimmende Verdauungskoeffizienten. Kühn-Möckern hat bei mehrfachen vergleichenden Versuchen die Stutzer'sche Methode als wertvoll gefunden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 437. Bonn.)

Harald Goldschmiedt, *Die Magenverdauung des Pferdes.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 261—90. 16. Juli. Kopenhagen.)

J. Seegen, *Über das Vermögen der Leber, aus Fett Zucker zu bilden.* Vf. hat erst durch Fütterungsversuche an Hunden, sodann durch besondere Experimente nachgewiesen, dafs die Leber das Vermögen besitzt, aus Fett Zucker zu bilden. Das Letztere wurde angestellt, indem eine Fettemulsion mit frischen, fein gehackten Leberstückchen zusammen gebracht und bei Körperwärme digeriert wurde. Hierbei zeigte sich, dafs aus dieser Mischung nach einiger Zeit bedeutend mehr Zucker extrahiert werden konnte, als aus gleichen Quantitäten der genannten Substanzen, welche nicht miteinander in Berührung gekommen waren. Hierdurch dürfte der Beweis für die zuckerbildende Kraft der Leber erbracht sein, auch Pflanzen vermögen ja Fett in Kohlehydrate umzuwandeln. Es ist durch die Versuche von Sachs bekannt, dafs das Öl in keimenden Samen verschwindet, indem es sich in Stärke und Dextrin umsetzt. Es ist durch diese Versuche abermals eine Kluft zwischen Tier- und Pflanzenwelt gefallen, hier wie dort wird Fett in Stärkemehl und Zucker umgewandelt. (Wien. med. Bl. 1886. 488; Pharm. Centralh. **27.** 416.)

Carl Th. Mörner, *Beiträge zur Kenntnis des Nährwertes einiger efsbarer Pilze.* Bei den von dem Vf. untersuchten Pilzen wurden alle diejenigen Teile beseitigt, welche bei der Benutzung als Nahrungsmittel nicht zur Verwendung kommen. Die Analysen wurden mit lufttrockenem Material vorgenommen. Zuerst wurde der Gesamtstickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode und dann der Amid- oder Extraktivstickstoff bestimmt. Durch Differenz ergab sich dann der Proteïnstickstoff. Zur Bestimmung der Verteilung des letzteren auf verdauliches und unverdauliches Eiweifs wurden die Pilze mit künstlichen Verdauungsflüssigkeiten (Magensaft und Pankreas) behandelt, wobei man, um den Verhältnissen im täglichen Haushalte Rechnung zu tragen, die Pilze vorher in Wasser kochte. Als Durchschnittsresultat ergab sich, dafs von dem Gesamtstickstoff der efsbaren Pilze 26 p. c. auf die Extraktivstoffe, 33 p. c. auf unverdauliche, stickstoffhaltige Substanzen und nur 41 p. c. auf verdauliches Eiweifs kommen. Da man sich früher für berechtigt hielt, sämtlichen Stickstoff auf Eiweifs umzurechnen, so folgt hieraus, dafs der Nährwert früher zu hoch geschätzt worden ist. Nach den vom Vf. mitgeteilten Analysen würde ihr Nährwert als stickstoffreiches Nahrungsmittel nur etwa 0,4 von demjenigen betragen, den man ihnen früher zugeschrieben hatte. Rechnet man den Stickstoff auf Eiweifs um, so ergiebt sich, dafs die efsbaren Pilze im lufttrockenen Zustande durchschnittlich etwa 13,5 p. c. Proteïnstoffe und 7,5 p. c. verdauliches Eiweifs enthalten, auf Trockensubstanz berechnet 15,7 p. c. resp. 8,7 p. c.

Will man einen Vergleich zwischen den efsbaren Pilzen und anderen Nahrungsmitteln bezüglich des Nährwertes machen, so liegt es auf der Hand, dafs man die frischen Pilze

nur mit anderen frischen Nahrungsmitteln und die lufttrockenen nur mit anderen getrockneten vergleichen kann. Bei einem solchen Vergleiche — wobei die Pilze nur mit Rücksicht auf ihren Wert als eiweifshaltige Nahrungsmittel beurteilt werden — zeigt es sich, dafs sie den Kohlarten am nächsten stehen. Durch die Untersuchungen von C. Böhmer (Landw. Versuchst. **28**. 347) wissen wir, dafs der Eiweifsgehalt der Kohlarten (Brassica oleracea botrytis und oleracea conica) durchschnittlich 13,3 % (auf Trockensubstanz berechnet, ist, was dem Eiweifsgehalte der Pilze von im Mittel 15,7 % recht nahe kommt. Hierbei ist doch zu berücksichtigen, dafs bei dieser Berechnung sämtliche nicht extraktivartige, stickstoffhaltige Bestandteile der Pilze als Eiweifs berechnet worden sind, während in ihnen thatsächlich im Mittel nur 8,7 % verdauliches Eiweifs (auf Trockensubstanz berechnet) gefunden wurde. Für die Kohlarten existieren keine Angaben über die Relation zwischen verdaulichem und unverdaulichem Eiweifs, und es ist deshalb auch nicht möglich, den Vergleich weiter zu führen.

Der Gehalt der frischen Pilze an Wasser kann durchschnittlich zu etwa 90 % angeschlagen werden, und der Eiweifsgehalt beträgt dabei 1,6 %. Der Eiweifsgehalt der Kohlarten im frischen Zustande beträgt etwa 1,3 %, und diese beiden Arten von Nahrungsmitteln kommen also in frischem Zustande einander sehr nahe. Dagegen stehen die frischen Pilze den meisten anderen frischen Nahrungsmitteln, sei es den animalischen oder vegetabilischen, bedeutend nach.

Die lufttrockenen Pilze mit etwa 14 % Wasser und 13,5 % Proteïnstoffen im ganzen — wobei doch die Verteilung desselben auf Verdauliches und Unverdauliches nicht berücksichtigt wird — kommen dem Weizenmehl, mit 11,8 % Proteïnstoffen, am nächsten, wobei doch nicht zu vergessen ist, dafs das letztere durch seinen grofsen Gehalt an Stärkemehl einen höheren Nährwert gewinnt. Dagegen stehen die lufttrockenen Pilze den übrigen getrockneten vegetabilischen Nahrungsmitteln, wie Erbsen und Bohnen (mit 22,8, resp. 24,3 % Eiweifs) auch bezüglich des Eiweifsgehaltes bedeutend nach.

Die vom Vf. untersuchten Spezies waren: Agaricus campestris L. (Hut), Lycoperdon Bovista Fr., Agaricus procerus Scop. (Hut), Agaricus campestris (Fufs), Morchella esculenta L., Boletus edulis Bull. (Hut und Fufs), Boletus scaber Fr. (Hut), Lactarius deliciosus L., Hydnum repandum L., Boletus scaber Fr. (Fufs), Lactarius torminosus Fr., Hydnum imbricatum L., Cantharellus cibarius Fr., Boletus luteus L., Sparassus crispa Fr., Polyporus ovinus Fr. (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 503—516. Ende August. Upsala.)

B. Demant, *Über den Einflufs des Strychnins und Curare auf den Glykogengehalt der Leber und der Muskeln.* (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 441—452. August [5. Juli.] Charkow.)

John Marshall und **Walter D. Green**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Kakodylsäure auf den tierischen Körper.* Nach Bunsen (1843), Schmidt und Chomse (Moleschott's Unters. zur Naturlehre 1860. **6**. 122) besitzt die Kakodylsäure keinen giftigen Charakter, wogegen Sebahn diese Säure auf Grund seiner Versuche für giftig hält.

Durch reine Kakodylsäure, welche keine freie arsenige Säure enthielt, wurde nur bei einem Versuche der Tod eines kleinen, 5 kg schweren Hundes herbeigeführt, als demselben 3 g Kakodylsäure auf einmal beigebracht worden war. Die Vff. neigen sich deshalb der Ansicht von Bunsen und Chomse-Schmidt zu und glauben, dafs die Säure, mit welcher Sebahn experimentierte, mit arseniger Säure verunreinigt gewesen war. Kakodylsäure erteilt dem Atem und den Fäces einen starken Geruch nach Knoblauch. (Amer. Chem. Journ. **8**. 128—38.)

Gerhard Grofs, *Beiträge zur Casuistik der Kohlenoxydvergiftung.* Vf. beschreibt den Krankheitsverlauf und die Veränderungen der Organe bei Kohlenoxydvergiftungen. (Inaug. Dissert. 11. Juni 1886. Berlin.)

Franz Brewing, *Experimentelle Prüfung der Bedeutung chemischer Reizmittel für das Entstehen von Eiterung.* (Inaug. Dissert. 9. Juli 1886. Berlin.)

Bruno Kaether, *Über Schwefelkohlenstoffvergiftungen.* Aus den vom Vf. angeführten Krankheitsgeschichten geht die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bei den einzelnen Intoxikationen mit Schwefelkohlenstoff hervor, und hauptsächlich dafs es nervöse Störungen sind, die bei dieser Vergiftung hervorgebracht werden. (Inaug. Diss. 14. Aug. 1886. Berlin.)

Julius Gnezda, *Über Hämoglobinometrie.* Vf. benutzte das von Fleischl (Über Hämometrie, Wien 1885) angegebene Verfahren zur Hämometrie und bestimmte damit die Blutfarbe bei von Infektionskrankheiten befallenen Patienten, bei Phtisikern, bei Kindbettfieberkranken, bei Bleichsüchtigen, bei welchen letzteren der Hämoglobingehalt bis

auf ein Viertel der Normalmenge sinken kann, bei Ikterischen und bei einer mit Schwefelsäure vergifteten Person. (Inaug. Dissert. 14. Aug. 1886. Berlin.)

Ernst Koch, *Butylchloral- und Chloralhydrat als Antidote gegen Strychnin und Pikrotoxin.* Die Resultate zusammengefafst, lassen folgende Schlufssätze aufstellen: 1. Butylchloralhydrat ist gegen Strychninvergiftung unbrauchbar. 2. Dasselbe leistet gegen Pikrotoxinvergiftung dasselbe wie Chloralhydrat. (Die interne Anwendung der Narcotica vorausgeht.) Es gelingt, mit beiden die dreifach minimal letale Dosis von dem Gift zu überwinden. 3. Pikrotoxin ist als Antidot gegen die Narkose von Butylchloralhydrat und Chloralhydrat mit Erfolg zu verwerten. 4. Trotz vieler Ähnlichkeit sind Butylchloralhydrat und Chloralhydrat in ihrer Wirkungsweise nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden; während Butylchloralhydrat namentlich auf im Grofshirn und dem verlängerten Marke gelegene Zentren lähmend einwirkt und das Rückenmark nur wenig und erst spät betrifft, übt Chloralhydrat auch besonders auf das letztere eine lähmende Wirkung aus. (Inaug.-Dissert. 22. Juli 1886. Berlin.)

J. Soyka, *Bakteriologische Untersuchungen über den Einflufs des Bodens auf die Entwickelung von pathogenen Pilzen.* 1. Mitteilung. Bodenfeuchtigkeit und Milzbrandbacillus. (Fortschritte der Medizin **4.** 281—98.)

Liebreich, *Über eine eigentümliche Reaktionserscheinung in Beziehung zur Zellenthätigkeit.* Das im Jahre 1832 von Liebig entdeckte Chloralhydrat wurde 1869 vom Vf. als Heilmittel in die Medizin eingeführt, weil er die Wirkung desselben aus seiner Reaktion zu Alkalien auch im lebenden Organismus vermutete. Es spaltet sich Chloralhydrat mit Alkalien zu Chloroform und ameisensaurem Natron. Diese Reaktion verläuft ebenfalls im Organismus, wofür von ihm und anderen Beweise beigebracht worden sind. Unter gewissen Umständen als abnorme Erscheinung oder in minimalen Quantitäten vielleicht normal, tritt im Harn eine von Chloralhydrat sich ableitende Säure auf, welche von v. Mehring dargestellt wurde. Da der gröfste Teil des Chlorals als Salzsäure im Harn wiedergefunden wird, so ist, wie bei vielen anderen Substanzen, das Auftreten geringer Mengen Urochloralsäure nicht gegen die Chloroformtheorie sprechend, verdient aber immerhin Beachtung. Wie ist es möglich, dafs eine mit Alkalien so leicht sich zerlegende Substanz wie das Chloralhydrat die alkalischen Säfte des tierischen Organismus passieren kann? Denn wir können die Flüssigkeiten des Organismus als alkalische Flüssigkeiten bezeichnen, wenn auch, wie du Bois Reymond es gezeigt hat, eine saure Reaktion bei der Funktion der Muskeln eintreten mufs. Ohne die Spaltungstheorie des Chloralhydrates weiter zu behandeln, hat die Erforschung dieser Frage zu einer Entdeckung geführt, welche, wie es scheint, eine gröfsere Tragweite hat.

Nach der ersten Einführung des Chloralhydrates in die Medizin wurde eine besondere Aufmerksamkeit in allen Kreisen durch den Hinweis A. W. Hofmann's geweckt. Es folgten eine Reihe chemischer Untersuchungen durch A. v. Baeyer, Victor Meyer und andere, als deren Resultat zu verzeichnen ist, dafs die als Chloralhydrat bezeichnete Substanz nicht Trichloraldehydhydrat, sondern wahrscheinlich *Trichloräthylidenglykol* ist. Alle diese Untersuchungen sind zu einer Zeit ausgeführt worden, als das Chloralhydrat nur in Platten gegossen bekannt war. Durch Benzol erleiden diese Platten eine eigentümliche Umlagerung in lose Krystalle, welche von Martius in gröfserem Mafsstabe früher, jetzt von Schering dargestellt wurden. Diese beiden Substanzen, Platten und Krystalle, scheinen jedoch verschiedene Substanzen zu sein. Die Platten lösen sich unter Kontraktion der Lösung, die Krystalle unter Ausdehnung der Lösung im Wasser. Durch Schmelzen werden die Krystalle in Platten übergeführt. Bei der Vermutung, dafs Platten und Krystalle ein ungleiches Verhalten zu Alkalien zeigen, wurden Untersuchungen angestellt, welche ergaben, dafs bei chemischen Reaktionen ein toter Raum entsteht, in welchem eine Reaktion nicht zu beobachten ist. Gleichgiltig, ob man Lösungen von Krystallen oder Platten von Chloralhydrat in Wasser anwendet, mit Natriumcarbonatlösung entsteht je nach der Konzentration und Temperatur der Lösungen mehr oder weniger spät eine nebelartige Ausscheidung des Chloroforms. Wendet man Röhren an, so begrenzt sich die Ausscheidung unterhalb des Meniscus mit einer dem Meniscus entgegengesetzten Krümmungsfläche. Füllt man Kapillarröhren, welche horizontal gelagert werden, so tritt der tote Raum an beiden Enden ein, nimmt man in das Kapillarrohr nur so viel Flüssigkeit auf, dafs die Länge der Säure kürzer ist, als die Längen der beiden toten Räume, so tritt überhaupt keine Reaktion ein. Für die Vorgänge in der Zelle mufste es von Wichtigkeit sein, ob bei einem Verschlufs des vollständig gefüllten Rohres mit elastischen Membranen der tote Raum noch zu beobachten ist. Die Frage konnte im bejahenden Sinne entschieden werden.

Zugleich wurde eine Verzögerung der Reaktion überhaupt in engen Röhren beobachtet. Denken wir eine Zelle als einen von einer elastischen Membran begrenzten

Raum oder als eine bewegliche Masse selbst ohne Membran, eine Zelle im abstrakten Sinne, wie VIRCHOW sich ausdrückt, so würde bei manchen Mischungen chemischer Substanzen in diesem kleinen Raume entweder gar keine Reaktion oder nur eine solche im Zentrum vor sich gehen, und es ist nicht unschwer, einzusehen, daſs bei solcher Lage der Dinge eigentümliche Reaktionen zu stande kommen können, deren Eintritt sonst nicht zu beobachten sein würde.

Auch für die Darstellung von Substanzen aus Zellengewebe ist die Beobachtung des toten Raumes bei chemischen Reaktionen von Bedeutung. Man denke sich kleine Glasperlen, ohne daſs sie auſsen benetzt werden, mit einer Mischung von Chloralhydrat und Natriumcarbonatlösung gefüllt. Solange die Lösung in den kurzen Kapillarröhren der Perlen verweilt, wird keine Reaktion eintreten. Bei der Aufgabe, den Inhalt der Perlen zu untersuchen, wird man dieselben zerstoſsen oder so mit Wasser auslaugen. Bei dieser Untersuchung müſste die Bildung von Chloroform und ameisensaurem Natron eintreten und man würde als Chemiker angeben, der Inhalt der Perlen sei letztgenannte Substanzen, während in der That Chloralhydrat und Natriumcarbonat als Inhalt vorhanden war.

Die Bildung des toten Raumes kann auch bei anderen Substanzen gezeigt werden. Vf. benutzte die von LANDOLT zu seinen Untersuchungen verwertete Reaktion der Ausscheidung von Jod beim Zusammenbringen von Jodsäure mit schwefliger Säure. Das Auftreten des Jod bei Gegenwart von Stärke ist durch die Blaufärbung ungemein scharf kenntlich. Es zeigt sich hier das plötzliche Eintreten nur bis zu einer bestimmten Stelle unter dem Meniscus der Flüssigkeit. Der tote Raum bleibt mehrere Sekunden klar und farblos. In Röhren zeigt sich die Reaktion als dünner Faden, und erst allmählich färbt sich das ganze Rohr. Auch bei der Chloroformreaktion kann man in langen Röhren den seitlichen toten Raum beobachten.

Um zu klaren Bildern zu gelangen, müssen die Lösungen so gestellt werden, daſs der Eintritt der Reaktion erst nach 5—25 Minuten zu beobachten ist. Eine Erklärung für die Entstehung des toten Raumes dürfte mit Sicherheit vorerst nicht gegeben werden können, aber die Versuche, welche bis jetzt vorliegen, führen zu der Annahme, daſs der tote Raum bei chemischen Reaktionen auf Kohäsionserscheinungen zurückzuführen ist. Jedenfalls wird die chemische Reaktion in Kapillaren für Physiker, Chemiker und besonders für die physiologischen und pharmako-dynamischen Betrachtungen von Bedeutung sein müssen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 408—9. Berlin.)

7. Analytische Chemie.

C. L. Bloxam, *Über die Bestimmung von Calcium bei Gegenwart von Strontium.* Wird eine Lösung von Calciumsulfat mit Ammoniak und einer kleinen Menge Arsensäurelösung versetzt, so scheidet sie beim Umrühren mit einem Glasstab einen deutlich krystallinischen Niederschlag aus, welcher sich sehr stark an den Stellen absetzt, wo der Glasstab das Gefäſs gerieben hat. Der Niederschlag zeigt sich bei der Vergröſserung aus feinen Nadeln und Flächen, rechtwinkligen Prismen bestehend, sein Aussehen stimmt mit der Beschreibung, welche WACH von dem Salze $CaNH_4AsO_4 7Aq$. giebt. Dieser Niederschlag ist beinahe ebenso unlöslich als der oxalsaure Kalk. Eine Lösung, welche ein Calcium auf 113,235 Wasser enthielt, und welche mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak fast unmittelbar nach dem Zusatze einen deutlichen krystallinischen Niederschlag fallen lieſs, gab einen solchen auch nach 1 oder 2 Minuten mit Ammoniak und Arsen, und zwar war dieser Niederschlag viel krystallinischer als das Oxalat.

Wird Chlorstrontium mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, so wird die geringe Quantität des in Lösung gebliebenen Strontiums durch einen Überschuſs von Arsensäure nicht gefällt, wiewohl es einen schwachen Niederschlag mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak giebt.

Eine Lösung, welche auf ein Teil Calcium (0,0381 g) 50 Tle. Strontium enthielt, wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelsäure gefällt, abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak im Überschuſs versetzt, gekühlt und mit wenig Lösung von Arsensäure verrührt, worauf ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ausfiel. Bei Anwendung von 1 Calcium (0,019 g) auf 100 Strontium erschien der Niederschlag nach zwei oder drei Minuten.

Unter der Anwendung derselben Menge Calcium und des 500fachen davon an Strontium wurde das Filtrat vom schwefelsauren Strontium zu einem kleinen Volum verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, von einem weiteren Niederschlage von schwefelsaurem Strontium abfiltriert und mit Arsensäure verrührt, in einigen Sekunden hatte sich

der Niederschlag von arsensaurem Calciumammonium, der mittels des Mikroskops identifiziert wurde, an den Reibungsstreifen abgesetzt.

Proben von Strontiumnitrat und Strontiumcarbonat, die als rein gekauft wurden, zeigten einen bedeutenden Gehalt an Calcium, als sie auf diese Weise geprüft wurden.

Ammoniummagnesiumarseniat stellt sich unter dem Vergröfserungsglas als aus Büscheln von kleinen Nädelchen bestehend dar und konnte mit dem Kalksalz nicht verwechselt werden. (Chem. N. **54.** 16; Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie **23.** 758—59).

M. Jaffe, *Über den Niederschlag, welchen Pikrinsäure in normalem Harn erzeugt und über eine neue Reaktion des Kreatinins.* Dieser Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit bildet, besteht aus zwei Bestandteilen, welche sich durch kochendes Wasser trennen lassen: a. Harnsäure und ein Doppelsalz von pikrinsaurem Kreatinin mit pikrinsaurem Kalium von der Formel:

$$(C_4H_7N_3O)C_6H_2{}^{OH}_{(NO_2)_3} + C_6H_2(NO_2)_3OK.$$

Die neue Reaktion auf Kreatinin ist folgende:

Versetzt man eine Lösung von Kreatinin mit etwas wässeriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verdünnter Kali- und Natronlauge, so färbt sie sich sofort, und zwar schon in der Kälte intensiv rot. Die Intensität der Farbe, die je nach der Konzentration der Lösung von rotorange bis dunkelblutrot variiert, nimmt in einigen Minuten noch erheblich zu und bleibt stundenlang unverändert; nur wenn ein Überschufs von Alkalilauge angewendet war, wird die Lösung, zumal dem Lichte ausgesetzt, nach einiger Zeit gelb. Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure wandelt die rote Farbe in wenigen Minuten in gelb um.

Diese Reaktion giebt an Empfindlichkeit der WEYL'schen nichts nach; noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 nimmt das Kreatinin einen rötlichen Farbenton an, der von der schwach orangegelben Färbung des pikrinsauren Kaliums auf das deutlichste unterschieden ist. Bedient man sich zur Hervorrufung der Reaktion ausschliefslich der Natronlauge, so ist vollends jede Verwechslung ausgeschlossen, weil die Farbe des Natriumpikrates eine rein gelbe ist.

Kreatinin, selbst in konzentrierter Lösung, giebt mit Pikrinsäure und Alkalien rein gelbe Färbung, die erst nach längerem Stehen in der Kälte in rot übergeht. Ebensowenig giebt irgend ein anderer der bekannten Harnbestandteile (Harnstoff, Harnsäure etc.) die für das Kreatinin charakteristische Pikrinsäurereaktion. Selbst der Traubenzucker giebt sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder jedenfalls erst nach langem Stehen, während allerdings beim Erwärmen sofort die bekannte blutrote, auf Reduktion der Pikrinsäure beruhende Farbe auftritt. Es ist daher ein entschiedener Irrtum, wenn, wie es in verschiedenen Schriften (z. B. in der eben erschienenen zweiten Auflage des PENZOLD'schen Schriftchens über ältere und neuere Harnproben) geschieht, eine durch Pikrinsäure in alkalischer Lösung hervorgerufene Rotfärbung als charakteristische Reaktion des Traubenzuckers angeführt wird. Es dürfte wenigstens der Zusatz, dafs diese Färbung nur beim Erwärmen auftritt, nicht vergessen werden. Bei erhöhter Temperatur wird aber die Pikrinsäure durch viele andere Substanzen, z. B. durch Harnsäure unter Rotfärbung reduziert.

Einzig und allein das Aceton zeigt auf Zusatz der genannten Reagenzien in der Kälte eine schwach rötlichgelbe Nüance, die indes mit der viel intensiveren und rein roten Farbe des Kreatinins nicht verwechselt werden kann.

Im Urin des Menschen, des Hundes und Kaninchens läfst sich die Anwesenheit des Kreatinins durch die neue Reaktion, ebenso wie durch die von WEYL ohne weiteres nachweisen. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 391—406.)

Otto Schweissinger, *Beiträge zur Untersuchung von Extrakten.* (Pharm. Centralh. **27.** 467—69.)

Adolf Kohner, *Über Bestimmung des Kadmiums und über Trennung des Kadmiums vom Kupfer.* Die Arbeit, welche von dem Gesichtspunkte aus unternommen wurde, festzustellen, welchen Wert die grofse Anzahl von vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden für Kadmium und die für dessen Scheidung vom Kupfer gegebenen Trennungsmethoden in der Hand ein und desselben Analytikers haben, lieferte Ergebnisse, welche sich, wie folgt, zusammenfassen lassen.

1. Die Bestimmung als Kadmiumoxyd ist, wie bereits früher bekannt war, unsicher. Es ist das Oxyd sehr leicht reduzierbar, selbst schon durch die Flammengase (FOLLENIUS, **74.** 727; **75.** 184).

2. Die gewichtsanalytische Bestimmung als Schwefelmetall ist, da auch aus neutraler

Lösung immer etwas Schwefel mitfällt, keine absolut genaue zu nennen, giebt aber für technische Zwecke jedenfalls genügende Resultate. Die titrimetrische Bestimmung des Schwefelkadmiums liefert bei Quantitäten von 0,07—0,6 g Kadmium, welche Verhältnisse meist bei den Analysen eingehalten werden können, äufserst scharfe Resultate. (Für die gewichtsanalytische Bestimmung ist die richtige Temperatur zum Trocknen des Schwefelkadmiums nicht, wie meist angegeben, 105, sondern 115°. Das Schwefelkadmium, selbst aus neutraler Lösung gefällt, ist stets schwefelhaltig. Mittels Schwefelkohlenstoff läfst sich nicht aller Schwefel extrahieren, ebenso wenig läfst sich Schwefelammonium zur Schwefelextraktion anwenden [vergl. auch H. Fresenius **81.** 389; Donath und Mayrhofer **81.** 708]).

3. Die Bestimmung als Sulfat ist bei gröfseren Quantitäten genau, bei kleineren vermindern die nicht zu vermeidenden Fehler die Genauigkeit des Resultates.

4. Die Bestimmung als Pyrophosphat (**85.** 717) kann keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. (Die Resultate fallen wesentlich zu niedrig aus; die Löslichkeit des Ammoniumkadmiumphosphates in Wasser ergab sich zu 0,03 in 1000 ccm. Das Doppelsalz ist überhaupt in den verschiedenen, zum Auswaschen gebräuchlichen Mitteln zu sehr löslich; wendet man zu wenig Waschwasser an, so ergeben sich fehlerhafte Resultate durch das Phosphorsalz, welches dem Filtrum hartnäckig anhaftet.

Ein weiterer Fehler ist die leichte Reduzierbarkeit des Pyrophosphates, welche zwar nicht so grofs ist, wie beim Oxyd. Will man gute Resultate erzielen, so wäscht man den Niederschlag nur mit ganz wenig Wasser aus, trocknet ihn gut bei 100°, trennt ihn möglichst vom Filter und vernachlässigt das auf dem Filter Gebliebene.

Man eliminiert dadurch den Fehler der Löslichkeit im Waschwasser bis auf ein Minimum und vermeidet eine Reduktion. Oder man dekantiert die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit ab, wäscht das Filter sehr gut aus und bringt dann den Niederschlag darauf, den man dann mit ganz wenig verdünntem Alkohol waschen kann. Denselben natronfrei zu bekommen, ist seiner grofsen Durchlässigkeit und krystallinischen Beschaffenheit wegen äufserst leicht. Hierbei tritt aber öfters Reduktion des Niederschlages durch die Filterkohle ein. Im übrigen mufs man die doppelte Menge Phosphorsalz zur Fällung anwenden, welche Carnot und Proromans (**85.** 717) angeben.

Über die Konstitution des Niederschlages ist zu bemerken, dafs die Analysen des mit Alkohol und Äther getrockneten Salzes für die Formel $CdNH_4PO_4$ stimmende Resultate ergaben.

Sind die Kadmiumlösungen konzentriert und unterläfst man den Chlorammonzusatz, ebenso, wenn man durch primäres Natriumphosphat fällt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird und eine dem normalen Kadmiumphosphat, $Cd_3(PO_4)_2 + 4H_2O$, entsprechende Zusammensetzung besitzt. Merkwürdig ist ferner die abnorme Löslichkeit des Salzes in konzentrierter Chlorammonlösung, ohne deren Zusatz dasselbe nicht entstehen kann. Der hindernde Einflufs der freien Essigsäure in der Analyse erklärt sich leicht aus der Bildung saurer Phosphate),

5. Die Trennung des Kadmiums vom Kupfer durch Schwefelsäure kann bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln scharfe Resultate geben. (Man fällt die beiden Metalle mit Schwefelwasserstoff, fügt eine der vorhandenen Wassermenge entsprechende Quantität konzentrierter Schwefelsäure hinzu und kocht zwei Stunden lang. Das Filtrat wird stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert, das Schwefelkadmium auf dem Filter in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure abgedampft).

6. Die Trennung durch Jodkalium (Pisani, C. r. **47.** 294) ist nur anwendbar, wenn die vorhandene Kupfermenge annähernd bekannt ist, da sonst durch den Überschufs an Jodkalium Fehler eintreten. (Die Anwendbarkeit ist möglich bei Anwesenheit gröfserer Mengen von Kupfer. Man verfährt am besten folgendermafsen:

Die von Salpetersäure und Salzsäure möglichst befreite Lösung der beiden Metalle wird in einem mit Trichterchen bedeckten Erlenmeyer'schen Kolben mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure im siedenden Wasserbade behandelt. Ist die Kupferlösung nahezu reduziert, so setzt man zur Vorsicht noch etwas schweflige Säure und eine im voraus annähernd berechnete Menge Jodkalium hinzu. War genügend schweflige Säure vorhanden, so verschwindet die eingetretene geringe Gelbfärbung beim Kochen. Ist die schweflige Säure ausgetrieben, so ist der Moment auch meist schon eingetreten, in dem sich Kupferjodür absetzt. Man filtriert nun auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter. Ist das Kupferjodür durch etwas Jod gelb gefärbt, dann kann man mit einigen Tropfen Alkohol nachwaschen. Im Filtrate wird das Kadmium als Sulfid gefällt und kann als Sulfat bestimmt werden).

7. Die auf Anwendung organischer Substanzen beruhenden Trennungsmethoden bieten keine Vorteile vor den übrigen, führen sogar teilweise zu schlechten Resultaten, wovon die Methode von Fresenius und Haidlen (Trennung durch Cyankalium), sowie die auf

Anwendung von Rhodankalium basierenden scharfen Trennungen (HUTCHINSON **80.** 172) ausgenommen werden müfsten.

(Zu den ersteren gehören: die Methode von DONATH, welcher eine Trennung mit Glycerinnatronlauge (**81.** 708) anstrebt, und von GUCCI (Gazz. Chim. Ital. **15.** 212), welcher zur Trennung die Unlöslichkeit des Kupferbenzoats anwendet).

8. Die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron ergab keine befriedigenden Resultate. (Methode von FLAJOLOT-VORTMANN, Ann. Chim. Phys. 1853. 641; Ztschr. anal. Chem. 1881; vergl. auch CARNOT (**86.** 379. 380.) (Inaug.-Dissert. 28. Juli 1886. II. Chem. Labor. der Univers. Berlin.)

Kleine Mitteilungen.

Darstellung von Calciumsaccharat, Magnesia. Thonerde und Ammoniak aus Bariumsaccharat mittels der betreffenden Sulfate. Das Bariumsaccharat wird in Wasser suspendiert und mit einem geringen Überschusse von fein gemahlenem Gips oder präzipitiertem Calciumsulfat ca. zehn Minuten gekocht, wobei sich Bariumsulfat und Calciumtrisaccharat bilden. Nach dem Erkalten kann die Trennung beider Substanzen von einander durch Filtration erfolgen. Bei Anwendung von Magnesium-, Aluminium- oder Ammoniumsulfat fügt man das betreffende Sulfat in geringem Überschusse zu dem in Wasser suspendierten Bariumsaccharat, kocht kurze Zeit und filtriert ab. Der Niederschlag besteht entweder aus Bariumsulfat und Magnesia, resp. Thonerde, oder blofs aus Bariumsulfat, sofern schwefelsaures Ammoniak angewendet wurde. In letzterem Falle ist das entwickelte Ammoniak in Absorptionsvorrichtungen aufzufangen. Die Zuckerlösung enthält überschüssig zugesetztes Sulfat, welches durch Kalkmilch in Gips und Magnesiahydrat, resp. in Gips und Thonerdehydrat, resp. in Gips und Ammoniak überzuführen ist. (D. P.; Ind.-Bl. **23.** 295.)

Zur Erkennung von Steinkohlenteeröl. Gleiche Volume eines gelblichen Steinkohlenteeröles von 0,887 spez. Gew. bei 15° und eines 90 prozentigen Alkoholes gaben eine milchige Flüssigkeit, welche die gröfste Menge des Öles gelöst enthielt. Die Trübung verschwand auch nicht auf Zusatz einer gröfseren Menge von absolutem Alkohol.

Die fraktionierte Destillation ergab:

	Destillat	Zur Lösung Alkohol erforderlich opalisiert	klar
163 bis 170°	27 p. c.	0,46	1,06
173	33	0,48	1,12
175	14	0,56	1,26
185	19	0,64	1,42
195	4,5	0,70	1,50
Rest	2,5	—	—

Während somit 1 ccm des ersten Destillates mit 0,46 ccm 90 prozent. Alkohols eine opalisierende Lösung gab, waren zur klaren Lösung 1,06 ccm erforderlich. Der Destillationsrückstand ist auch in absolutem Alkohol und Petroläther nicht löslich und wird von verdünnten Säuren oder alkalischer Kalilauge nicht angegriffen. Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. wirkt auf jedes der Destillate heftig ein. Zu berücksichtigen ist, dafs der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff keineswegs immer der leichteste ist. Benzol siedet bei 80° und hat 0,899 spez. Gew., Mesitylen siedet bei 163° mit 0,865 spez. Gew. bei 29°. (Mitteil. a. d. kgl. tech. Versuchsstat. in Berlin 1886. 11.)

Über das Bakusin, von ALBERT MÜLLER. Mit diesem Namen wird ein konsistentes Fett bezeichnet, welches als Schmiermittel dienen und gegenüber den bisher gebräuchlichen Schmiermaterialien eine Ersparnis von 50—60 p. c. bewirken soll.

100 Gewichtsteile Brennpetroleum oder Rohnaphta werden mit 25 Gewichtsteilen Ricinusöl oder einem anderen vegetabilischen Öle vermischt, und diese Mischung wird mit 60—70 Gewtln. Schwefelsäure von 66° B. versetzt, indem man die Säure langsam in dünnem Strahle unter starkem Umrühren in das Öl einlaufen läfst. Nach Zulauf der Säure wird noch so lange umgerührt, bis die schwarzbraune Masse dicklich wird, und unangegriffenes Petroleum nicht mehr vorhanden ist. Hierauf wird die Masse sofort mit ihrem zwei- bis dreifachen Gewichte möglichst kalten Wassers verdünnt und umgerührt, bis sie schön weifs und dicklich ist. Man läfst sie nun 18 bis 24 Stunden stehen und zieht dann die sich unterdessen ausscheidende klare Unterlauge sorgfältig ab. Die zurückbleibende Masse wird drei bis vier Tage stehen gelassen, dann mit Natron- oder Kalilauge sorgfältig neutralisiert und ist zum Gebrauche fertig. (D. P.; Chem. Ind. **9.** 219.)

Steingut mit Avanturinglasur, von THEODOR PÄTSCH. Bekannt ist das Avanturinglas venetianischer, neuerdings auch französischer, böhmischer und deutscher Herkunft. Die Glasmasse ist gelblichbraun, grünbraun oder goldbraun, und in derselben sind unzählige, fein metallische Flitter zerstreut, welche lebhaft goldglänzend, namentlich im Sonnenlichte dem Glase eine reizvolle Schönheit verleihen. Die Erfindung soll im Anfange des 18. Jahrhunderts von CHRISTOFORO BRIANI, nach anderen Angaben von VINCENZA MOTTI in Venedig gemacht worden sein, wahrscheinlich infolge eines glücklichen Zufalles.

Man gab dem neuen Produkte den Namen Avanturin nach der höchst seltenen, gleichmäßig mit feinen Glimmerschüppchen gemengten Quarzart, die sich in Geschieben in Spanien und anstehendes Gestein im Berggebiete des Altai im russischen Regierungsbezirke Tonsk findet. Dieser Quarz, ein Halbedelstein, wird geschliffen zu Schmuck- und Ringsteinen verwendet und ist seiner Seltenheit wegen sehr kostbar.

Im Avanturinglase sind die in die durchsichtige Grundmasse eingeschlossenen feinen dreieckigen Krystallblättchen ausgeschiedenes metallisches Kupfer; durch eine besondere Behandlung während der Schmelze und des Abkühlens wird die Reduktion des als Oxyd zugesetzten Kupfers herbeigeführt. Auf Thon- oder Steingutunterlage kam das Avanturin als Glasur zum ersten Male auf der Pariser Weltausstellung 1878 zum Vorschein. VIEILLARD & Co. in Bordeaux hatten neben kleinen Väschen aller Art auch einen niedlichen Wandbrunnen mit Avanturinglasur ausgestellt, welche Neuheiten das lebhafte Interesse aller Kenner erregten. Neuerdings zeigt nun Vf. in Frankfurt a. d. O. die Avanturinglasur in prachtvollen Spielarten, und es scheint, daß die metallischen Flitter wie bei dem Glase aus Kupfer bestehen. Von lebhaftem Goldglanze zeigen sich dieselben in goldbrauner Glasur, in einer tieferen Tönung des Braun aber schillern und glitzern bei auffallendem Sonnenlichte die Metallteilchen in allen Farben des Regenbogens. Man darf sich freuen, unsere deutsche keramische Technik durch diese hoch interessante Neuheit bereichert zu sehen. (Ind.-Al. **23.** Beilage 145; Rep. anal. Chem. **6.** 501—2.)

Inhalt: Baessler, P., Assimilation des Asparagins durch die Pflanze 806. — Bloxam, C. L., Bestimmung von Calcium bei Gegenwart von Strontium 812. — Bohr, Chr., Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes 807. — Brewing, F., Prüfung der Bedeutung chemischer Reizmittel für das Entstehen von Eiterung 810. — Cordes, H., Fettgehalt der Milch 807. — Darstellung von Calciumsaccharat, Magnesia, Thonerde und Ammoniak aus Bariumsaccharat mittels der betreffenden Sulfate 815. — Demant, B., Einfluſs des Strychnins und Curare auf die Leber 810. — Fittbogen, Kulturversuche mit Phosphatdüngung 806. — Frank, A., Thomasschlackenmehl 806; Sulfitcellulose 807. — Gnezda, J., Hämoglobinometrie 810. — Goldschmiedt, H., Magenverdauung des Pferdes 809. — Gossels, W., Die Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers 805. — Groſs, G., Kasuistik der Kohlenoxydvergiftungen 810. — Hardy, E., und G. Calmels, Reaktionen des Pilocarpins 803. — Harnack, E., Alkaloide der Jaborandiblätter 805. — Heckel, E., und Fr. Schlagdenhauffen, Lecithin in den Gewächsen 805. — Hilger, A., und L. Gross, Bestandteile der Organe des Weinstockes 805. — Jaffe, M., Niederschlag, welchen Pikrinsäure im normalen Harn erzeugt 813. — Jaksch, R. v., Flüchtige Fettsäuren im Harn 807. — Kaether, B., Schwefelkohlenstoffvergiftungen 810. — Koch, E., Butylchloral als Antidot gegen Strychnin 811. — Kohner, A., Bestimmung des Kadmiums 813. — Ladenburg, A., Synthese des aktiven Coniins 803. — Lehmann, Physiologie der Milchbildung 807. — Liebreich, Eine eigentümliche Reaktionserscheinung in Beziehung zur Zellenthätigkeit 811. — Marshall, J., und W. D. Green, Einwirkung von Kakodylsäure auf den tier. Körper 810. — Mörner, C. Th., Nährwert der Pilze 809. — Müller, A., Bakusin 815. — Nourrisson, C., Anisolphtaloylsäure 801. — Pätsch, Th., Steingut mit Avanturinglasur 816. — Reed, J. H., β-Naphtoakridin 804. — Schmidt, E., Berberisalkaloide: Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin 804. — Schweissinger. O., Untersuchung von Extrakten 813. — Seegen, J., Vermögen der Leber, aus Fett Zucker zu bilden 809. — Soyka, J., Einfluſs des Bodens auf die Entwicklung von pathogenen Pilzen (Bodenfeuchtigkeit und Milzbrandbacillen) 811. — Stutzer, Verdauung der Proteïnstoffe 809. — Walter, J., Vorkommen des Akridins 804. — Weidel, H., und G. Gläser, Dichinolylverbindungen 808. — Weidel, H., und H. Strache, Konstitution des α-Dichinolins 803. — Zaleski, St. S., Eisengehalt der Leber 816. — Zur Erkennung von Steinkohlenteeröl 815.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 17 und 18 (Bd. II. Lief. 1 und 2) sind soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 44. Chemisches Central-Blatt. 3. November 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Willgerodt und **Wolfien**, *Über Bromchlorparaxylole und deren Derivate.* Der Vf. hat das p-Xylol in Gegenwart von Eisen halogeniert. Aus dem bei 183—184° siedenden Monochlorparaxylol erhält man auf diese Weise leicht Mono-, Di- und Tribromchlorparaxylole, drei feste Körper, wovon der erste in Tafeln krystallisiert und bei 66° schmilzt; die beiden anderen Körper krystallisieren nadelförmig, das Dibromid schmilzt bei 93°, das Tribromid bei 134°.

Das Monobromchlorparaxylol wurde nitriert; Mononitrobromchlorparaxylol schmilzt bei 99° und krystallisiert nadelförmig. Das daraus mit Zinn und Salzsäure erhältliche Bromchloroxylidin schmilzt bei 75° und ist eine sehr schwache Base. Das Dinitrobromchlorparaxylol krystallisiert in wohl ausgebildeten, mefsbaren Krystallen; es schmilzt erst bei 245°. Beide Nitroverbindungen wurden mit alkoholischen Ammoniak- und Anilinlösungen behandelt, ohne dafs es bis jetzt gelungen wäre, Halogene aus den Verbindungen zu eliminieren. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268. Freiburg i. B.)

Eugen Prost, *Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid.* Es ist bekannt, dafs Benzylchlorid, wenn es bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe mit Zinkstaub behandelt wird, höhere Kohlenwasserstoffe giebt, deren Molekularstruktur vollkommen bestimmt ist. Allein der Zinkstaub wirkt schon für sich allein auf das Benzylchlorid. Hierbei bilden sich Chlorwasserstoff und harzige Kohlenwasserstoffe, von denen man kein charakteristisches Derivat erhalten kann (Neues Handwörterb. der Chemie **1.** 1203).

Der Vf. hat diese Reaktion von neuem studiert. 600 g rektifiziertes Benzylchlorid wurden in einem Apparate mit Rückflufskühler mit Zinkstaub im Verhältnisse von 37 Tln. auf 100 Tle. Chlorid erhitzt. Schon weit unter dem Siedepunkte beginnt eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von reichlichen Mengen Chlorwasserstoff. Sobald alles Benzylchlorid zersetzt ist, bleibt eine klebrige Masse zurück, welche destilliert wurde. Bei 340° gingen flüchtige Produkte über. Die Destillation wurde dann bis zur Erweichungstemperatur des Glases fortgesetzt, während man einen raschen Luftstrom durch den Apparat leitete. Hierbei wurde eine braune, undurchsichtige Flüssigkeit erhalten, welche mit einer festen Substanz gemischt war. Durch fraktionierte Destillation teilte man den unter 340° übergegangenen Anteil in drei Flüssigkeiten, von denen die erste bei 105 bis 115°, die zweite bei 140—160° und die dritte bei 260—280° destillierte. Aufserdem erhielt man ein Öl, dessen Siedepunkt mit dem Quecksilberthermometer bestimmt werden konnte, und welches mit dem höchst siedenden Anteile vereinigt wurde. Die Fraktion 140 bis 160° enthielt reichlich Chlor, die anderen aber nur Spuren davon. Wegen zu geringer Substanzmenge konnte das Fraktionieren nicht weiter fortgesetzt werden; der Vf. löste deshalb die drei Flüssigkeiten in warmer, rauchender Schwefelsäure und verwandelte sie in Sulfonsäuren, aus denen die entsprechenden Barytsalze dargestellt wurden. In dieser Weise wurden aus den drei Fraktionen folgende Barytsalze gewonnen:

Aus der ersten $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba$
„ zweiten $(C_6H_4Cl.CH_2.SO_3)_2Ba$
„ dritten $CH_3C_6H_3(SO_3)_2Ba$.

Hiernach kann man annehmen, dafs in dem unter 340° gesammelten Destillat Toluol, Phenyltolylmethan und eine geringe Menge unzersetztes Benzylchlorid vorhanden war.

Das über 340° übergehende Destillat bestand, wie schon gesagt, aus festen und flüssigen Körpern. Der feste Anteil wurde in Chloroform gelöst, durch Tierkohle entfärbt und zur Trockne gedampft, wobei ein stark gefärbter Rückstand blieb. Durch Aufnehmen mit siedendem absoluten Alkohol erhielt man eine Lösung, die beim Abkühlen eine weifsliche Substanz ausschied. Durch Einwirkung von Brom auf die heifse, alkoholische Lösung dieser Substanz wurde ein krystallinischer, in Alkohol schwer löslicher Körper erhalten, welcher mit Natriumamalgam, Äther und Wasser (CLAUS's Reaktion) die rote Färbung gab, welche für das Anthrachinon charakteristisch ist. Die ursprüngliche weifse Substanz war also Anthracen.

Die von dem Anthracen getrennte Flüssigkeit wurde zuerst mit Chloroform und Tierkohle behandelt und dann abgedampft, wobei ein rötliches, chlorfreies Öl zurückblieb; dieses löste sich in kaltem Alkohol zum teil auf. Der sehr wenig lösliche Rückstand bestand aus einer sehr dicken, dunkel gefärbten und fluoreszierenden Flüssigkeit. Der im Alkohol gelöste Anteil war leicht flüssig und ebenfalls fluoreszierend. Nach einigen Tagen schied sich Anthracen ab. Der Vf. hat vergeblich versucht, ein Derivat dieser Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, durch welches er die Molekularstruktur hätte feststellen können. Weder Salpetersäure, noch konzentrierte und rauchende Schwefelsäure, noch Chlor oder Brom geben irgend ein Resultat. Durch Oxydation mit Chromsäure und Kaliumpermanganat erhielt man nur klebrige Produkte in geringer Menge. Der Vf. beschränkt sich deshalb auf die Mitteilung der Elementaranalyse. Diese ergab in dem mehr klebrigen Anteile 92,88 C, 7,30 H; in dem anderen 92,66 C und 7,19 H. Diese Zahlen scheinen auf die Identität der beiden Substanzen hinzuweisen. Vielleicht liegt hier ein Kohlenwasserstoff, $C_{21}H_{20}$, vor, welcher nach der Rechnung 92,64 C und 7,36 H enthalten müfste. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von ZINCKE in dem Nebenprodukte von der Darstellung des Phenyltolylmethans mittels Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub erhalten. ZINCKE beschreibt ihn als einen flüssigen, bei 392° siedenden, fluoreszierenden, schwach aromatisch riechenden Körper, der in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten wurde. (Bull. Paris **46**. 247—50. 20. August.)

A. Bernthsen, *Über Toluylenrot.* Der Vf. teilt mit, dafs er durch Diazotierung des Toluylenrots eine eurhodinartige Verbindung, und durch Diazotierung des „einfachsten" Toluylenrots (aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin) das MERZ'sche Methylphenazin erhalten hat, und dafs dem letzteren das Azophenylin von CLAUS mit Sicherheit homolog ist. Er deutet auf die hiermit konstatierte Bedeutung des Phenazins, $C_{12}H_8N_2$, als Chromogen hin. Auch O. N. WITT hat die Eurhodinnatur des aus Toluylenrot durch NH_2-Eliminierung entstehenden Produktes gleichzeitig erkannt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. in Berlin 1886. 269. Heidelberg.)

M. Koral, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und die Oxybenzoësäuren.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 109—112. Mai. [Januar 1886.] Riga. Polytechnikum.)

Peter Klason, *Über das Radikal Cyanur und seine Verbindungen mit Halogenen, Cyanurjodid und Monochlorcyanurjodid.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 152--160. Lund.)

A. Millot, *Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohleelektroden.* In einer früheren Notiz (**85**. 879) hat der Vf. mitgeteilt, dafs man bei der Elektrolyse einer 50 prozentigen Ammoniaklösung mit Retortenkohleelektroden, welche zuvor durch Chlor gereinigt waren, eine schwarze Flüssigkeit erhält, die beim Abdampfen einen zum gröfsten Teil aus Azulminsubstanzen bestehenden Rückstand hinterläfst. Wird dieser Rückstand mit Alkohol erschöpft, so giebt er eine gelbe Lösung, und eine schwarze, unlösliche Substanz bleibt zurück. In der oben genannten Notiz wurde angegeben, dafs die alkoholische Lösung nach dem Verdampfen zur Trockne einen im siedenden Wasser löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen Rückstand hinterläfst, und dafs nach einer gröfseren Anzahl von Abdampfungen und Wiederauflösungen die in der Kälte unlösliche Substanz getrocknet werden kann, so dafs eine sirupartige Flüssigkeit hinterbleibt, aus welcher Harnstoff krystallisiert.

Der Vf. hat erkannt, dafs die alkoholische Lösung nicht nur Harnstoff, sondern auch Derivate desselben, wie man sie durch Einwirkung von Wärme auf denselben gewinnt, z. B. Ammelid, Biuret und Guanidin, enthält.

Der Harnstoff und das Guanidin entstehen wahrscheinlich durch Einwirkung von naszierender Kohlensäure auf Ammoniak unter Elimination von Wasser; das Biuret durch Einwirkung der Kohlensäure auf Guanidin, das Ammelid ebenfalls durch Einwirkung der Kohlensäure und des Ammoniaks auf Biuret. Die Bildung von Cyanursäure, welche durch Einwirkung von Kohlensäure auf Biuret hätte entstehen müssen, konnte nicht beobachtet werden, wahrscheinlich wegen der Gegenwart von Ammoniak, welches bei diesen Bedingungen Ammelid giebt.

Bartoli und Papasogli haben ebenfalls eine ammoniakalische Lösung mit Kohle elektrolysiert, jedoch, um die Flüssigkeit leitend zu machen, Kochsalz hinzugesetzt. Unter diesen Bedingungen entsteht Chlor, und deshalb können sich die obigen Produkte nicht bilden, weil sie durch Chlor zerstört werden. (C. r. **103**. 153—55. [12.*] Juli.)

P. Julius, *Ein neues Diamidodinaphtyl.* Der Vf. hat ein neues Diamidodinaphtyl aus α-α-Dinaphtyl erhalten, welches durch Destillation von β-Dinaphtol mit Zinkstaub dargestellt wurde. Das α-α-Dinaphtyl wurde in eisessigsaurer Lösung mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Das gebildete Dinitroderivat (Schmelzp. 280°) mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Das entstandene Amidoprodukt geht bei der Oxydation in ein Diimidodinaphtyl über, welches durch Reduktionsmittel wieder in Diamidodinaphtyl zurück verwandelt wird. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 411.)

C. Liebermann und **St. von Kostanecki**, *Über die Färbeeigenschaften und die Spektren der methylierten Oxyanthrachinone.* Für die Unterscheidung der Oxyanthrachinone sind die Spektren ihrer Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure am brauchbarsten; meist genügen sie vollkommen zur Erkennung der Verbindungen, nur in wenigen Fällen, wie z. B. zur Unterscheidung von Alizarin und Isoanthraflavinsäure mufs man noch die Spektren anderer Lösungen oder andere Eigenschaften der Verbindungen mit zu Hilfe nehmen. Die Mono-, Di- und Trimethylanthragallole zeigen in ihren Spektren die gröfste Ähnlichkeit unter sich und mit dem Anthragallol, doch fallen die Spektren nicht zusammen, sondern sind gegen das Anthragallolspektrum etwas verschoben, und zwar so, dafs der Betrag der Verschiebung für die Monoanthragallole sehr gering ist und mit der Anzahl der hinzukommenden Methylgruppen, und zwar in gleicher Richtung, wächst.

Die gleiche Eigentümlichkeit zeigen nun auch die Spektren der anderen Oxyanthrachinone und ihrer Methylhomologen. Die Tafel läfst erkennen, dafs das Spektrum jeder Grundsubstanz demjenigen ihres Homologen sehr nahe steht. Dem Spektrum nach erscheint die Chrysophansäure als ein Homologon des Chrysazins, wie dies Liebermann früher aus den chemischen Reaktionen der beiden bisher noch nicht ineinander übergeführten Verbindungen folgerte. Den Spektren sowohl wie ihren chemischen Eigenschaften nach werden sich daher künftig z. B. unter den homologen Dioxyanthrachinonen Gruppen von Alizarinen von solchen der Chinizarine oder Anthrarufine unterscheiden lassen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 127.)

Joh. Walter, *Einführung von Amid (NH_2) mittels Natriumamid.* Schon Beilstein und Geuther haben im Verlaufe ihrer Arbeit über Natriumamid (Lieb. Ann. **108**. 88) versucht, die NH_2-Gruppe im einfachen Austausche gegen Cl in das Chloräthyl einzuführen, aber ohne Erfolg; dieselben erhielten als Zersetzungsprodukte: Äthylen, Ammoniak und Chlornatrium.

Der Vf. ist bei seinen Versuchen vom Bromäthyl ausgegangen und hat dieses zunächst einmal am Rückflufskühler über Natriumamid längere Zeit gekocht. Die Einwirkung war hierbei gering; die im Absorptionsapparate hinter dem Kühler vorgelegte Salzsäure gab beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand, welcher keine Carbylaminreaktion zeigte.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Natriumamid im Verbrennungsrohre bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, während ein trockner Wasserstoffstrom darüber geleitet wurde, welcher vorher das gelinde erwärmte Bromäthyl passierte. Beim Austritte aus der Röhre gingen die Gase durch einen Waschapparat mit verdünnter Salzsäure; der Verdampfungsrückstand der letzteren zeigte sehr starke Carbylaminreaktion, welche die Bildung eines Amins beweist.

Auch als Vf. bei einem anderen, sonst in gleicher Weise ausgeführten Versuche statt Bromäthyl Brombenzol anwendete, zeigte der beim Verdampfen der vorgelegten Salzsäure bleibende Rückstand recht deutliche Carbylaminreaktion; dieser letztere Versuch war mit nur wenig Natriumamid ausgeführt worden, weshalb Vf. auch die nähere Prüfung auf Anilin nicht ausführen konnte.

Amine bilden sich also bei diesen Reaktionen mit Natriumamid; doch sind vielleicht diese Amine nicht einmal durch direkte Umsetzung, sondern blofs sekundär entstanden, indem das bei sonst stattfindender Zersetzung gebildete Ammoniak auf das Bromäthyl einwirkt, was bei der angewandten Temperatur leicht möglich wäre.

Dies waren nur Vorprüfungen, und es war dem Vf. nicht möglich, den Gegenstand weiter zu verfolgen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 132—33. Basel.)

A. W. Hofmann, *Zur Geschichte der Cyanursäureäther.* (Math.-naturw. Mitteil. d. Berl. Akad. 1886. Hft. 7. 649—72.)

A. W. Hofmann, *Nachträgliches über das chlorierte Methylisocyanurat und die Konstitution der Cyanursäuren.* (Math.-naturw. Mitt. der Berl. Akad. 1886. Heft 7. 673 bis 688.)

Peter T. Austen und **Franklin S. Smith,** *Über Dinitrosulfocyanbenzol.* CLEMM (**70.** 147. 294) fand, dafs bei der Behandlung von Trinitrochlorbenzol mit Sulfocyankalium eine heftige Reaktion eintritt und eine wohl charakterisierte Verbindung entsteht. Der Vf. wiederholte die Reaktion unter Anwendung von Dinitrobrombenzol, in Methylalkohol gelöst. Dasselbe wurde in einer Flasche mit seinem halben Gewichte Schwefelcyankalium im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Nach kurzem Sieden schied sich ein gelber, krystallinischer, sandiger Niederschlag ab, dessen Menge stetig zunahm. Nach einstündigem Kochen war diese Abscheidung vollendet. Der Sand wurde getrennt und die Flüssigkeit zur Hälfte abdestilliert. Der Rückstand gab bei abermaligem Kochen eine neue Menge des Niederschlages. Auf diese Weise wurde eine ziemlich gute Ausbeute erhalten.

Dinitrosulfocyanbenzol. Der gelbe, eben erwähnte Niederschlag wurde mit siedendem Methylalkohol gewaschen, um jede Spur von Dinitrobrombenzol zu entfernen, und dann mit Wasser gekocht, bis er frei von Bromiden war. Nach dem Trocknen erhielt man eine feine, sandige Masse, welche aus mikroskopischen, durchsichtigen Krystallkörnern besteht. Sie ist leicht löslich in Chloroform und krystallisiert daraus in kleinen gelben, harten, durchsichtigen, bei 139° schmelzenden Krystallen von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2SCN$. Der Körper wird durch Zinn und Salzsäure schwer reduziert. Die dabei entstehende Base wurde nicht untersucht.

Dinitrophenylmerkaptan. Wird das Dinitrosulfocyanbenzol mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, so beginnt unter Temperaturerhöhung eine Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure, und in der Lösung bildet sich Ammoniumsulfat. Hierbei scheidet sich die Substanz, welche sich zuerst in der Säure gelöst hat, wieder ab. Die resultierende Flüssigkeit und der Niederschlag wurden nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde filtriert und mit heifsem Wasser gewaschen, bis im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Da kein Lösungsmittel zu finden war, aus welchem sich diese Substanz im krystallinischen Zustande hätte darstellen lassen, so reinigte man sie durch wiederholte Extraktion mit siedendem Alkohol und zuletzt mit siedendem Chloroform.

Auf diese Weise erhielt man zuletzt nach dem Trocknen ein feines, unfühlbares, hellgelbes Pulver von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2SH$. Das Dinitrophenylmerkaptan ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Nitrobenzol, leicht löslich in warmer, konzentrierter Salpetersäure und daraus durch kaltes Wasser wieder fällbar; Schmelzpunkt 195°. Die Reaktion, welche zur Entstehung dieses Merkaptans führt, ist:

$$C_6H_3(NO_2)_2SCN + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)_2SH + CO_2 + NH_3.$$

Die Entwicklung von schwefliger Säure ist wahrscheinlich die Folge einer sekundären Reaktion.

Dinitrophenylsulfid. Wird das Dinitrosulfocyanbenzol zu einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure gesetzt und das Ganze erwärmt, so tritt eine energische Reaktion ein. Das Produkt giebt beim Eingiefsen in Wasser einen weifsen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen eine grauweifse Masse von unregelmäfsigem Bruche giebt. Diese löst sich in heifsem Eisessig etwas schwer, leichter jedoch, wenn sie mit der Säure in einem Mörser verrieben wird. Aus dieser Lösung krystallisiert sie in schönen, durchsichtigen, hellgelben, federkieldicken, nahezu $^1/_4$" langen Nadeln vom Schmelzpunkte 245°. Die Analyse ergab die Formel $(C_6H_3[NO_2]_2)_2S$. Die Substanz ist also Dinitrophenylsulfid und isomer mit dem von BEILSTEIN und KURBATOW (**79.** 485) entdeckten. (Amer. Chem. Journ. **8**; Chem. N. **54.** 59.)

C. Willgerodt und **P. Mohr,** *Über o-p-Dinitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 113—24. Freiburg i. B.)

G. Allain-Le Canu, *Thermochemische Untersuchungen über die Phenolsulfonsäuren.* (C. r. **103.** 385—88. [9.*] August.)

Richard Meyer, *Über die Synthese und Konstitution der beiden Säuren:* $(1,4)C_6H_4<^{COOH}_{C_3H_7}$. Cuminsäure und p-Propylbenzoësäure. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34.** 91—104.)

Martin Schöpff, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Amidoxime und Azoxime.* Vf. hat das Verhalten des Hydroxylamins gegen m-Nitrobenzonitril zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht und das Reaktionsprodukt und seine Abkömmlinge näher charakterisiert. Das m-Nitrobenzonitril, dargestellt nach der von FRIEDLÄNDER und HENRIQUES (**82.** 220) angegebenen Methode, addiert sich mit der gröfsten Leichtigkeit mit Hydroxylamin zu *m-Nitrobenzylamidoxim*, $C_6H_4(NO_2)C^3<^{NOH}_{NH_2}$, welches in prächtigen, orangeroten Nadeln krystallisiert, mit FEHLING'scher Lösung den für die Amidoxime äufserst charakteristischen, graugrünen Kupferniederschlag, mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Silberspiegel liefert und bei 183° schmilzt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheidet sich das salzsaure Salz aus, welches mit Platinchlorid zu dem in schönen orange gefärbten Prismen krystallisierenden Doppelsalze sich vereinigt. Bei dem Versetzen der absolut alkoholischen Lösung des Nitrobenzenylamidoxims mit Natriumalkoholat bildet sich das Natriumsalz des ersteren, welches auf Zusatz von Äther ausfällt und eine rote, krystallinische Masse darstellt. Jodäthyl führt das Salz in den *m-Nitrobenzenylamidoximäthyläther*, $C_6H_4(NO_2)C^{NOC_2H_5}_{NH_2}$, über, welcher als braune, schwer zu reinigende Masse gewonnen wird. Am besten reinigt man das salzsaure Salz dieser Verbindung, aus welchem dann der Äther mit verdünnter Natronlauge in hellgelben, prismatischen Krystallen vom ungefähren Schmelzpunkte 20° frei gemacht wird. Beim Trocknen unter der Luftpumpe zerfliefsen die Krystalle zu einer hellbraunen, sirupösen Masse. Der *m-Nitrobenzenylamidoximbenzyläther*, $C_6H_4(NO_2)C^{NO.C_7H_7}_{OH}$, bildet sich unter gleichen Bedingungen, wie die vorige Verbindung, er schmilzt bei 50°. Den *m-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäther*, $C_6H_4(NO_2)^1C^3{}^{NO.COOC_2H_5}_{NH_2}$, stellt man aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Chlorkohlensäureäther her; der Schmelzpunkt liegt bei 152—153°.

m-Nitrobenzenylamidoxim löst sich in Essigsäureanhydrid auf, wobei eine unzersetzt sublimierbare, bei 109° schmelzende Masse entsteht, welche durch die Analyse als *m-Nitrobenzenylazoximäthenyl*, $C_6H_4(NO_2)C{\diagup}^{NO}_{N}{\diagdown}C—CH_3$, gekennzeichnet wurde. Bei Verwendung von Benzoylchlorid gewinnt man das *m-Nitrobenzenylazoximbenzenyl*, $C_6H_4(NO_2)C^{NO_2}_{N}CC_6H_5$, Schmelzpunkt 160°.

Die Reduktion des Nitrobenzenylamidoxims zur *Amidoverbindung*, $C_6H_4(NH_2)^1C^3{}^{NOH}_{NH_2}$ gelingt leicht mittels Zinnchlorür und Salzsäure. Das salzsaure Salz der Base verliert beim Trocknen im luftverdünnten Raume kleine Mengen von Salzsäure, die Base selbst wurde als gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Öl erhalten. Das Amidobenzenylamidoxim läfst sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Amidobenzonitril gewinnen. Digeriert man die Auflösung des m-Nitrobenzenylazoximbenzenyls mit alkoholischem Schwefelammonium zwei bis drei Stunden im Einschlufsrohre bei 100°, so entsteht das bei 143° schmelzende *m-Amidobenzenylazoximbenzenyl*, $C_6H_4(NH_2)C{\diagup}^{NO}_{N}{\diagdown}C.C_6H_5$, dessen salzsaures Salz in Wasser, selbst heifsem, äufserst schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich ist. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid wird ein H-Atom des Ammoniakrestes durch die Benzoylgruppe ersetzt, und man gewinnt das *Benzoylderivat*, $C_6H_4[NH(C_7H_5O)^3]C^1{}^{NO}_{N}CC_6H_5$, Schmelzpunkt 213°. Das Nitrobenzenylazoximäthenyl erleidet bei den Reduktionsprozessen eine tief greifende Zersetzung und giebt kein Amidoderivat.

Salpetrige Säure führt das m-Amidobenzenylazoximbenzenyl zunächst in das *Diazochlorid*, $C_6H_4(N : NCl)C^{NO}_{N}CC_6H_5$, über; dasselbe ist ziemlich beständig, läfst sich trocknen und verbrennt lebhaft beim Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser wird es gelöst, es entweicht Stickstoff, und beim Erkalten scheidet sich das *m-Oxybenzenylazoximbenzenyl*, $C_6H_4(OH)C^{NO}_{N}CC_6H_5$, aus. Die Verbindung wird durch Lösen in Alkali und Fällen mit

Salzsäure oder Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt; sie ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar und bildet feine, weifse Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Der *Äthyläther* der Verbindung $C_6H_4(OC_2H_5)C_N^{NO}CC_6H_5$, wird mittels Natriumalkoholat und Jodäthyl aus dem Oxybenzenylazoximbenzenyl gewonnen; er schmilzt bei 71° und ist in Alkalien und Säuren unlöslich. (Inaug.-Dissertat. 19. Juni 1886. I. Chem. Labor. d. Univ. Berlin.)

E. Lippmann, *Über Entziehung von Wasserstoff mittels Benzoylhyperoxyd.* Trägt man in erwärmtes Toluol langsam Benzoylhyperoxyd ein, so wird diesem Kohlenwasserstoff nach folgender Gleichung Wasserstoff entzogen:

$$2C_7H_8 + 2(C_7H_5O)_2O_2 = 2C_7H_6O_2 + 2H_2O + C_{14}H_{12}.$$

Der neue flüssige Kohlenwasserstoff siedet bei 258—260°, riecht angenehm und ist seiner Dampfdichte zufolge $C_{14}H_{12}$. Durch Chromsäuregemisch erhielt Vf. als Oxydationsprodukte Kohlensäure und Benzoësäure. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich nicht mit den Halogenen. Als wahrscheinlichste Formel erscheint dann $C_6H_4(C_7H_6—CH_2)^{II}$, Benzylidentolylen oder Benzylidenphenylenmethan. Mit Metaxylol erhält man nach derselben Methode einen flüssigen, bei 260—265° siedenden Kohlenwasserstoff, den Vf. vorläufig Dixylylen nennt. Seine Dichte ist bei 22° C. 0,998. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_{16}H_{16}$. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 267. Wien.)

von Kostanecki, *Über das Dinitroparaxylol*, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^3(CH_3)^4(NO_2)^5$, *von Nölting, und Gessert und Lellmann.* Die Vff. haben dasselbe in p-Xylorcin übergeführt. Diese Verbindung ist dadurch bemerkenswert, dafs sie mit dem von Stenhouse und Groves aus gewissen Flechtenarten isolierten *Betaorcinol* identisch ist. Die Identität wurde mittels durch Fock ausgeführter krystallographischer Vergleichung und aus den charakteristischen Brom- und Nitrosoderivaten erschlossen. Nur bezüglich der Fluoreszenz, welche die Lösungen des Betaorcinols nach Stenhouse und Groves nicht zeigen, besteht noch ein Unterschied, der aber vielleicht auf eine geringe Verunreinigung in Kostanecki's Substanz zurückzuführen ist. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 267.)

Edgar F. Smith und **E. B. Knerr**, *Aus Salicylsäure erhaltene Substitutionsprodukte. Metachlorjodsalicylsäure*, $C_6H_2(OH)J.Cl.COOH$, erhält man aus der bei 172° schmelzenden Chlorsalicylsäure, sobald man die alkoholische Lösung der letzteren mit der berechneten Menge Jod und mit Quecksilberoxyd versetzt. Die aus dem Bariumsalze in Freiheit gesetzte Säure schmilzt bei 224°. Von Salzen wurden analysiert: das *Natron*salz, $C_6H_2(OH)Cl.J.CO_2Na + 2H_2O$, das *Calcium*salz, welches 5 Mol. Krystallwasser enthält, das *Barium*salz mit 4½ Mol. Wasser, das *Magnesium*salz mit 5½ Mol. Wasser und das *Zinkchlorjodsalicylat*, mit 3 aq. Das Silbersalz bildet ein amorphes Pulver. Der *Chlorjodsalicylsäuremethyläther* entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und krystallisiert in breiten, bei 129—130° schmelzenden Nadeln. Der *Äthyläther* bildet weifse Tafeln.

Die bei 213—214° schmelzende Dichlorsalicylsäure ergab beim Behandeln ihrer Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure nicht die erwartete Dichlornitrosalicylsäure, sondern bei 122° schmelzendes Dichlornitrophenol.

Einwirkung des aus arseniger Säure mit Salpetersäure entstehenden Gases auf Wintergreenöl. Beim Einleiten des bei der Reduktion der Salpetersäure mit arseniger Säure entstehenden Gases in abgekühltes Wintergreenöl wurden Krystalle erhalten, von denen ein Teil in kaltem, der andere in warmem Äther löslich war. Die ersteren schmolzen bei 94°, die letzteren bei 118°. Die bei 94° schmelzenden Krystalle gehen beim Kochen mit Kalilauge in *α-Metanitrosalicylsäure* vom Schmelzpunkt 228° über, die nur in warmem Äther löslichen Krystalle vom Schmelzpunkt 118° bei der Verseifung mit Kalilauge in die *β-Metanitrosalicylsäure*, welche bei 125° und im wasserfreien Zustande bei 144° schmilzt (vgl. Wattenberg und Hübner **75**. 723; L. B. Hall, **74**. 774). (Amer. Chem. Journ. **8**. 95—101.)

Aron Horwitz, *Über die Melamine des Toluidins. Normales Orthotritolylmelamin*, $(CN)_3(NC_7H_7)_3$ entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit überschüssigem o-Toluidin im geschlossenen Rohr bei 100°. Da die Verbindung in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, so wurde von Krystallisationsversuchen abgesehen und nur das Platinsalz analysiert.

Die *Tolylcyanamide* $CN.NH.C_7H_7$ stellte Vf. in analoger Weise wie Hofmann (Ber. Chem. Ges. **18**. 3220) das Phenylcyanamid, durch Entschwefeln der entsprechenden Thioharnstoffe in alkalischer Lösung her. — *Paratolylcyanamid* schmilzt bei 62°, *Orthotolylcyanamid* bei 64°. Die Cyanamide verwandeln sich leicht in ihre trimolekularen Konden-

sationsprodukte. Erhitzt man das Tolylcyanamid im Wasserbade, so verflüchtigt es sich, um nach zwei bis drei Stunden zu einer krystallinischen Masse zu erstarren, welche hauptsächlich aus dem *Tritolylisomelamin* $(CN.C_7H_7)_3(NH)_3$, besteht. Das *Paratritolylisomelamin* ist durch leichte Löslichkeit in Salzsäure wohl charakterisiert, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 187°. Das Platinsalz krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln. — Das *Orthotritolylisomelamin* schmilzt bei 184° und unterscheidet sich von der Paraverbindung durch seine Löslichkeitsverhältnisse in Säuren.

Kocht man die Tritolylisomelamine längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so bilden sich *Tritolylisocyanurate* $(CNC_7H_7)_3O_3$. Die *Paraverbindung* schmilzt bei 285°, das *Orthocyanurat* bei 275°.

Bei Anwendung von trocknem Quecksilberoxyd zur Entschwefelung des Monotolylthioharnstoffs, in absolutem Alkohol gelöst und bei Gegenwart einiger Tropfen Eisessig, erhält man das *isomere Paratritolylmelamin* in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 163°, welches sich aus der Lösung abscheidet. Nach dem Eindampfen der letzteren gewinnt man das isomere *Orthotritolylmelamin,* welches bei 169° schmilzt.

Im Anschlufs an diese Untersuchungen erwähnt Vf. noch einige Versuche, welche er mit dem *Pseudocumidin* anstellte. Den *Pseudomonocumylsulfoharnstoff* $CSNH_2.(NHC_6H_2[CH_3]_3)$ erhält man beim Behandeln des salzsauren Cumidins mit Rhodanammonium in Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Mit Schwefelkohlenstoff liefert Cumidin den *Pseudodicumylsulfoharnstoff,* $CS(NHC_6H_2[CH_3]_3)_2$ vom Schmelzpunkt 151°, und daraus bildet sich bei der Destillation mit 50prozentiger Phosphorsäurelösung das *Pseudocumylsenföl,* $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, dessen schöne Krystalle bei 19—20° schmelzen und bei 269° sieden. (Inaug.-Dissertat. 29. Mai 1886. Berlin. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.)

P. Adam, *Einwirkung einiger organischer Chloride auf das Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Mit Hilfe der Reaktion von FRIEDEL und CRAFTS erhält man vom Diphenyl Derivate derselben Ordnung, wie in der Benzolreihe, und zwar sind die Homologen und Isomeren noch viel zahlreicher, infolge der gröfseren Kompliziertheit des Moleküls. Zuerst wurde die Einwirkung von Methylenchlorid und Methylchlorid studiert. Das erstere führt zur Synthese des Fluorens $C_{13}H_{10}$. Durch 15 Teile geschmolzenes und mit 1 Teil Chloraluminium versetztem Diphenyl leitet man in langsamem Strome 1 Teil Methylenchlorid. Die Reaktion ist ziemlich heftig, und deshalb braucht nicht weiter erwärmt zu werden. Erst nachdem die Einleitung des Gases vollendet ist, erhitzt man im Wasserbad, solange sich Chlorwasserstoff entwickelt. Dann giefst man das Ganze in Wasser und destilliert. Man erhält ein bei 300—305° siedendes Produkt, welches nach dem Waschen mit Alkohol vollkommen weifs und krystallinisch ist und der Analyse zufolge die Formel des Fluorens oder Diphenylmethans $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ hat. Es schmilzt bei 113°, siedet bei 300—305°, giebt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte ein Dibromderivat vom Schmelzpunkt 166° (Barbier 167°) und nach weiterer Behandlung mit Brom in der Wärme ein Tribromfluoren vom Schmelzpunkt 161°.

Zwischen dem Siedepunkt des Diphenyls 254° und dem des Fluorens geht nichts über, aber bei 310—320° destilliert ein bei 161° schmelzendes Produkt vom Schmelzpunkt des Diphenyldiphenylmethans $CH_2(C_6H_4—C_6H_5)_2$.

Bei Einwirkung von Methylchlorid auf das Diphenyl unter Mitwirkung von Chloraluminium entsteht eine grofse Zahl von Derivaten. Diese Kohlenwasserstoffe mit sehr naheliegenden Siedepunkten lassen sich durch fraktionierte Destillation sehr schwer trennen. Die bei 260—310° übergehenden sind flüssig, die anderen fest. (C. r. **103.** 207—108. [19.] Juli.)

P. Cazeneuve, *Über einen Nitrocampher und dessen Verbindungen.* (C. r. **103.** 275—277. [26.*] Juli.)

H. Erdmann, *Über eine neue Synthese von Naphtalinderivaten.* Benzallävulinsäure, das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Lävulinsäure, liefert bei der Destillation aufser einem in Natronlauge unlöslichen, durch Kohlensäureabspaltung entstandenen Körper ein Phenol, welches als ein α-Naphtol aufzufassen ist, das in der m-Stellung die Gruppe $CH_3—CO$ enthält. Dasselbe krystallisiert in gelben Nadeln, schmilzt bei 167°, giebt eine krystallinische, in Natronlauge schwerlösliche Natriumverbindung und liefert beim Kochen mit Acetanhydrid eine fast farblose Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 109°.

Mit Chinonchlorimiden und mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung erhält man Farbstoffe von derselben Nuance, wie sie das α-Naphtol liefert. Bei der Oxydation entsteht Phtalsäure. Beim Schmelzen mit Ätzkali wurde in kleiner Menge eine Säure gewonnen, die mit der Oxynaphtoësäure, welche aus sulfurierter β-Naphtoësäure gewonnen wird, identisch zu sein scheint. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268. Halle.)

Leopold Maschke, *I. Ein Beitrag zur Kenntnis des β-Naphtylamins.* β-Naphtylamin (6 Mol.) geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (1 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr auf 150° (vgl. HOFMANN, Jahresb. 1865. 413) in *Äthenyl-β-Dinaphtylamidin*, $CH_3C{\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_{10}H_7}{NHC_{10}H_7}}$, Schmelzpunkt 168° über, welches in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zersetzt wird, denn beim Versetzen dieser Lösung fällt ein bei 222—224° schmelzendes Pulver aus, das wahrscheinlich der in der Phenylreihe auf analoge Weise erhaltenen Sulfanilsäure entspricht. — *Benzenyl-β-Dinaphtylamidin*, $C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{NC_{10}H_7}{NC_{10}H_7}}$, wird analog der vorigen Verbindung hergestellt und schmilzt bei 155°.

Wird eine Mischung von 15 g β-Naphtylamin und 30 g Äthylenbromid einer Temperatur von 150° im geschlossenen Rohr ausgesetzt, so bildet sich *β-Monäthylendinaphtylamin*, $(C_{10}H_7NH)_2C_2H_4$, Schmelzpunkt 153°.

β-Acetnaphtalid, aus β-Naphtylamin und Eisessig gebildet (COSINER, **81.** 363), wird durch Eintragen in rauchende Salpetersäure in zwei Nitrokörper übergeführt, von denen der eine sich in Alkohol löst, der andere darin unlöslich ist. Der lösliche schmilzt bei 185°, der unlösliche bei 235°; beide Körper sind isomere und als *Dinitro-β-Acetnaphtalid*, $C_{10}H_5(NO_2)_2.NHC_2H_3O$, anzusehen. Die Reduktion dieser Nitroverbindung zu Amidokörpern gelang weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch Schwefelammonium.

Phtal-β-Naphtylimid, $C_{10}H_7N{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}C_6H_4$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid; Schmelzpunkt 218°. — Das *Phtal-α-Naphtylimid* entsteht auf ganz analoge Weise wie die β-Verbindung und schmilzt bei 182°. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid fand zwar eine Einwirkung statt, jedoch gelang es nicht, aus dem Reaktionsprodukte einheitliche Körper zu erzielen (vgl. DOEBNER, **80.** 424).

II. Über einen neuen Kohlenwasserstoff. Um ähnliche Umwandlungen mit der trimethylierten Ammoniumbase des Naphtalins durchzuführen, wie HOFMANN (**72.** 678) mit dem Trimethylphenylammoniumjodid, wurde zunächst ein Weg gesucht, um die obige Ammoniumbase (LANDSHOF, **78.** 390, HANTZSCH, **81.** 54) zu gewinnen. Obwohl durch Einwirkung von 3 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. β-Naphtylamin unter Druck bei 100° eine quantitative Ausbeute an Trimethylnaphtylammoniumjodid erlangt wurde, ist diese Methode wegen der erforderlichen grofsen Menge von Methyljodid zu kostspielig. Deshalb wurde das Jodalkyl partiell mit gutem Erfolge durch Holzgeist ersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Jodid wurde behufs Herbeiführung der oben angedeuteten Atomwanderung im geschlossenen Rohre auf 300—330° einen Tag lang erhitzt. Aus dem harzigen Reaktionsprodukt konnte mittels Wasserdämpfen ein hellgelbes Öl vom Siedepunkt 275—276° isoliert werden, welches sich nach einiger Zeit an der Luft rötete und sich als Trimethylnaphtalin erwies; letzteres konnte besonders durch die Analyse des Pikrates (Schmelzpunkt 132—133°) identifiziert werden. Brom bewirkt die Bildung mehrerer Substitutionsprodukte, deren Trennung nicht gelang. — Oxydationsversuche mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat führten zu keinem definitiven Resultat. (Inaug.-Dissertation. 21. Juli 1886. I. Chemisches Laboratorium der Universität Berlin.)

E. Hardy und **G. Calmels**, *Über die Spaltung des Pilocarpins.* (C. r. **102.** 1562—1569. [28.*] Juni.)

8. Technische Chemie.

N. T. Redlich, *Die Nutzbarmachung des natürlichen kohlensauren Gases.* O. BRÜNLER ist es gelungen, ein geeignetes Verfahren, die Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Mineralwässern der Rheingegend in reinem Zustande zu gewinnen, aufzufinden. (In Höningen bei Koblenz und in Obermendig in der Eifel wurden zu diesem Zwecke Anlagen eingerichtet. Die Etablissements stehen unter Kontrolle und Leitung des „International Institute for liquified Carbonic Gas", dessen Hauptsitz in Rotterdam, mit Zweiggeschäften in London und Newyork ist.)

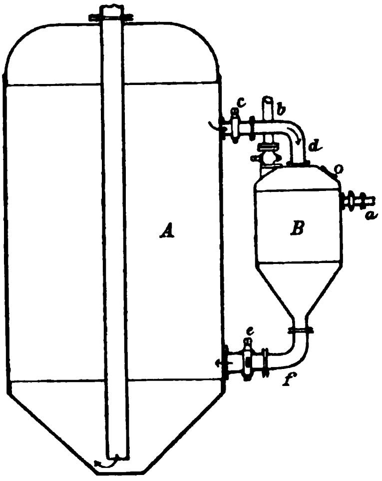
Das vom Wasser geschiedene Kohlensäuregas wird in eigens dazu konstruierten Pumpen einem allmählich gesteigerten Drucke unterworfen, bis es den 450 sten Teil seines ursprünglichen Volums einnimmt. Zugleich wird es gekühlt und darauf in starke schmiedeeiserne Cylinder geprefst. Bei einem Drucke von 52 Atmosphären auf den Quadratzoll und bei 59° F. wird das Gas flüssig.

Die Kosten des Komprimierens lassen sich durch die Benutzung der bei der Aus-

dehnung zu Gas erzeugten Kälte ausgleichen. Die schmiedeeisernen Cylinder sind 4 Fufs hoch, haben $5^1/_2$ Zoll Durchmesser, die Wände sind $^3/_4$ Zoll dick. Das Ventil ist von Messing und Stahl. Der leere Cylinder wiegt 88 Pfd., die Kohlensäure 22 Pfd. Trotz des starken Druckes, welcher bei 86° F. 73 Atmosphären oder 1095 Pfd. beträgt, ist jede Gefahr ausgeschlossen, da die Gefäfse sorgfältig gearbeitet und auf einen Druck von 250 Atmosphären von Regierungskommissaren geprüft werden.

Aus dem Inhalte eines Cylinders — 22 Pfd. flüssiger Kohlensäure — lassen sich 220 Gallonen Sodawasser, Mineralwässer etc. gewinnen, welche bei dem gewöhnlichen Drucke von 60 Pfd. auf den Quadratzoll gesättigt sind. (Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg.; Ztschr. für Mineralwasserfabr. **3.** 148—53.)

H. Schreib's *Verfahren zur Darstellung von Ammoniaksoda.* Bei der jetzt gebräuchlichen Darstellung von Soda werden höchstens 60 p. c. des angewendeten Natriumchlorides in Natriumdicarbonat umgesetzt. Das in den ammoniakalischen Salzlaugen im Überschusse vorhandene Ammoniak geht bei der Sättigung mit Kohlensäure nach seiner Umwandlung in Ammoniumdicarbonat die gewünschte Reaktion mit dem vorhandenen Natriumchlorid nicht ein, sondern fällt als Ammoniumdicarbonat aus.



Um eine bessere Ausnutzung sowohl des Kochsalzes, als auch der Apparate zu erzielen, wird in die ammoniakalische Kochsalzlösung, welche beim Ammoniaksodaprozesse zur Verwendung kommt, während ihrer Sättigung mit Kohlensäure in den Carbonisationsapparaten Kochsalz in fester Form eingebracht. Es löst sich dann in dem Mafse, wie Natriumdicarbonat ausfällt, Kochsalz auf, und dieses wird in der nun an Salzen reicheren Lösung durch das beim fortwährenden Durchleiten der Kohlensäure entstehende Ammoniumdicarbonat in Natriumdicarbonat verwandelt. Auf diese Weise sollen etwa 80 p. c. des Chlornatriums in Dicarbonat umgewandelt werden.

Zur Einführung des Kochsalzes ist der die ammoniakalische Salzlauge enthaltende Kessel *A* durch Rohre *d* und *f* mit dem Salzkessel *B* verbunden. Will man festes Salz nachfüllen, so schliefst man den Hahn *c* und prefst durch das Rohr *a* Luft ein, so dafs aus dem Kessel *B* alle Flüssigkeit herausgedrückt wird. Schliefst man nun den Hahn *e* ebenfalls, so kann man, nachdem die Prefsluft durch die Rohrleitung *b* abgelassen ist, festes Salz durch das Mannloch *o* in *B* einbringen. Dann wird das Mannloch geschlossen und die Verbindung der Apparate *A* und *B* durch Öffnen der Hähne wieder hergestellt. Das fortwährende Durchleiten der kohlensäurehaltigen Luft durch *A* befördert dann den Kreislauf in beiden Apparaten.

Das so erhaltene Natriumdicarbonat wird auf gewöhnliche Weise von der Flüssigkeit getrennt und auf Soda verarbeitet, während die abfiltrierte Flüssigkeit, welche hauptsächlich Chlorammonium und Chlornatrium enthält, bei Anwesenheit von festem Steinsalze mit Ammoniumcarbonat bis zu einem Gehalte von 20—25 p. c. des letzteren gesättigt wird. Es geht hierbei Kochsalz in Lösung, und Salmiak fällt aus. Die Reaktion wird durch Umrühren und möglichst starke Abkühlung unterstützt. Nach Beendigung der Einwirkung wird aus der in Bewegung gehaltenen Flüssigkeit durch Filter der feste Salmiak ausgeschieden.

Die ablaufende Flüssigkeit, welche etwa 20—25 p. c. Ammoniumcarbonat, 24 p. c. Chlornatrium und 9 p. c. Chlorammonium enthält, wird in dem Apparate *A* mit Kohlensäure behandelt, tritt also wieder in den Rundlauf der Fabrikation ein. Es entsteht dann wiederum Natriumdicarbonat und die erwähnte Chlorammoniumchlornatriumlauge, welche wieder mit Kochsalz und Ammoniumdicarbonat behandelt wird. Aus dem erhaltenen Salmiak wird durch gemahlenen kohlensauren Kalk Ammoniumcarbonat hergestellt, welches als solches in den Apparat *A* eingeführt wird. (D. P.; Polyt. Journ. **261.** 349—51.)

H. Schwarz, *Glasstudien, besonders in Beziehung auf venetianische Pasten.* Diese wurden auf Veranlassung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses in Berlin ausgeführt. Die erste Frage betraf die Haltbarkeit verschiedener Gläser gegen chemische Einwirkungen. Durch zehnprozentige Salzsäure wurden von den fein gepulverten Gläsern nach der Generalformel $6\,SiO_2 + RO + R_2O$ nur O, 3 Prozent, bei der Formel $5\,SiO_2$

$+ RO + R_2O$ ca. 1 Prozent, bei Formel $4SiO_2 + RO + R_2O$ ca. 10 Prozent, bei der Formel $3SiO_2 + RO + R_2O$ endlich 40 Prozent gelöst, resp. das Glas vollkommen zersetzt. Die relative Schmelzbarkeit hängt wesentlich vom Prozentgehalte an SiO_2 ab; Bleigläser von der Normalformel sind verhältnismäfsig leichter schmelzbar, weil sie prozentisch am wenigsten SiO_2 enthalten. Die Trübung erfolgte bei den Venetianerpasten durch Arsen- und Antimonsäure. Arsensäure zeigt die Erscheinung des Anlaufens; Goldgläser, damit dargestellt, laufen daher zuerst durchsichtig rot, dann opak an. Antimonsäure verschwindet bei zu langem Schmelzen und hinterläfst dann durchsichtiges Glas. Am besten eignen sich die Fluorverbindungen zur Trübung; Kryolith im Überschufs angewendet, giebt störende Glasgalle. Die Trübung erfolgt nicht durch Thonerde, sondern durch Fluorsilicium-, Fluorkalium oder -natrium. Bei den Kupfergläsern wurde die Frage, ob hier Cu oder Cu_2O vorliege, durch quantitative Behandlung mit neutralem $AgNO_3$ dahin entschieden, dafs in Kupferrubin, im lebrigen Kupferglase Kupfer enthalten ist, während der stark basische Hämatinon Cu_2O beim langsamen Erkalten ausscheidet. Letzteres läfst sich an den Dünnschliffen leicht in schönen Krystallen erkennen.

Zwischen Avanturin und lebrigem Kupferglas findet nur ein Unterschied in der Ausbildung der kugeligen Kupferteilchen durch die Form des regulären Systems bis zu den übermäfsig ausgebildeten Dreiecksflächen des Avanturins statt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 267. Graz.)

Dieterici, *Über den Schmelzpunkt des Porzellans.* Der Vf. bemerkt, dafs er die Temperatur des Garbrandes der königl. Porzellanmanufaktur in Charlottenburg zu 1900° C bestimmt habe. Die Bestimmung geschah auf volumenometrischen Wegen. Dieselben sind jedoch nicht zahlreich genug, um die Bestimmung als eine definitive anzusehen.

V. Meyer bemerkt demgegenüber, dafs er Berliner Porzellan geschmolzen habe auf einer Unterlage aus Platin, welches dabei ungeschmolzen blieb. Da nun Platin nach Violle's genauesten Bestimmungen bei 1780° C schmilzt, so bestätigt dies seine (V. M.s) Beobachtung, dafs Porzellan jedenfalls niedriger als 1800° schmelzen mufs. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 411.)

Georg Baumert, *Beiträge zur Kenntnis der kalifornischen Weine.* I. Allgemeines. Litteratur über amerikanische Weine. Analytische Notizen. — II. Allgemeine Charakteristik und chemische Zusammensetzung der bis jetzt untersuchten kalifornischen Weine. A. Trauben und Most. B. Gewöhnliche Weine (Weifsweine: Riesling, Gutedel, weifser Zinfandel; Rotweine: roter Zinfandel, Claretweine, Burgundy). C. Süfsweine (Muskat, Angelica, Portwein). III. Zur Beurteilung der kalifornischen Weine. a) Allgemeine äufsere Beschaffenheit. b) Sind Stoffe in den Weinen enthalten, welche den reinen Naturweinen nicht eigen sind? (Ja. Blei, vielleicht auch Kupfer oder Zinn, schweflige Säure, Teerfarbstoffe, höchst wahrscheinlich Fuchsin S oder Rosanilinsulfosäure und Borsäure). c) Enthält der Wein Stoffe, welche die menschliche Gesundheit schädigen können, oder ist der Wein als solcher gesundheitsschädlich? (Die Menge der unter b) genannten Stoffe ist eine so minimale, dafs sie dem Wein keine gesundheitsnachteiligen Eigenschaften verleihen, doch ist die Frage ärztlichem Ermessen anheim zu stellen.) d) Ist die quantitative Zusammensetzung der Weine eine solche, wie sie reine Naturweine zeigen, oder weicht dieselbe von derjenigen reiner Naturweine ab, und in welchen Bestandteilen? (Die Frage wird nach Mafsgabe der im deutschen Reiche geltenden Gesichtspunkte erörtert (s. Original).) e) Welche Manipulationen sind mit den Weinen vorgenommen worden? (L. V. St. **33.** 39—88; auch als besonderes Werk, Berlin 1886; Paul Parey.)

Friedrich Goppelsröder, *Über die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mittels der Elektrolyse.* Eine populäre Darstellung der in den bisherigen elektrochemischen Publikationen des Vfs. niedergelegten Resultate. (Sep.-Abdr. aus der Ztschr. „Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie“; Reichenberg 1885.)

Aimé Girard, *Untersuchungen über die Entwickelung der Zuckerrübe* (vgl. **86.** 748). Die kürzlich vom Vf. veröffentlichten Untersuchungen haben ergeben, dafs für die Bildung der Saccharose der Stamm sowohl, wie die Wurzeln der Rübe nicht von Belang sind, dafs man vielmehr die Zuckerbildung in die oberirdischen Teile der Pflanze verlegen mufs. Demzufolge hat Vf. die Blätter der Rübe einem sehr eingehenden Studium unterworfen. Bei jeder Ernte wurde nicht nur das Gewicht des am Stamme sitzenden Blätterbusches bestimmt, sondern auch das Gewicht der bereits verwelkten und abgefallenen Blätter; diesen Daten wurde sodann das relative Verhältnis zwischen Blatträndern und Blattrispen hinzugefügt. Die Zusammensetzung der Blattränder und Blattrispen geht aus folgender Tabelle hervor.

	Zusammensetzung der Blattränder:									der Blattrispen:								
	Wasser	Saccharose	Reduzier. zuckerart. Subst.	Andere organ. Substanzen	Mineralsubstanzen	Summa	Cellulose	Mineralsubstanzen	Summa	Wasser	Saccharose	Reduzier. zuckerart. Subst.	Andere organ. Substanzen	Mineralsubstanzen	Summa	Cellulose	Mineralsubstanzen	Summa
		Lösliche Stoffe					Unlösl. Stoffe				Lösliche Stoffe					Unlöslich		
8. Juni	90,14	0,05	0,34	4,47	2,36	7,22	2,09	0,55	2,64	93,47	0,10	0,32	0,75	2,22	3,39	2,69	0,45	3,14
19. „	89,48	0,36	0,25	4,46	2,30	7,37	2,28	0,58	2,86	92,14	0,56	0,43	1,38	2,05	4,42	2,63	0,49	3,12
5. Juli	89,61	0,68	0,30	3,39	2,81	7,18	2,72	0,49	3,21	94,08	0,17	0,78	1,37	1,56	3,88	1,86	0,18	2,04
15. „	87,82	0,36	0,36	4,53	2,86	8,11	3,40	0,67	4,07	92,23	0,44	1,29	1,37	1,57	4,67	2,52	0,27	2,79
29. „	86,26	0,54	0,47	5,95	2,51	9,47	3,69	0,58	4,27	90,60	0,60	1,98	2,38	1,58	6,54	2,53	0,22	2,75
10. Aug.	86,49	0,55	0,32	5,96	2,47	9,30	3,59	0,61	4,20	91,85	0,31	1,53	2,00	1,74	5,59	2,37	0,19	2,56
24. „	85,66	0,47	0,32	6,39	2,74	9,92	3,79	0,63	4,42	90,40	0,07	2,29	2,63	1,67	6,66	2,56	0,19	2,75
5. Sept.	85,90	0,41	0,36	5,45	2,73	8,95	4,44	0,71	5,15	91,12	0,30	1,88	1,81	1,51	5,50	3,08	0,30	3,38
18. „	87,58	0,18	0,27	5,33	2,53	8,31	3,58	0,53	4,11	91,39	0,37	1,67	1,42	1,83	5,29	3,08	0,24	3,32
1. Okt.	85,26	0,57	0,46	5,93	2,47	9,43	4,63	0,68	5,31	90,75	0,40	1,81	1,61	1,56	5,38	3,47	0,40	3,87

Die Rispen können nur als Transportwege aufzufassen sein, welche nichts mit den zur Bildung der Saccharose nötigen chemischen Umwandlungen gemein haben. Anders ist es mit den Blatträndern. Man findet, dafs der Gehalt an unlöslichen Gebilden (Cellulose und Asche) derselbe bleibt (4—5 Prozent), der Gehalt der löslichen Mineralstoffe zwischen 2,5—2,8 Prozent schwankt, derjenige der organischen Substanzen aufser Saccharose (ca. 6 Prozent) nur relativ unbedeutenden Schwankungen ausgesetzt ist, ebenso der Glucose (ca. 0,35 Prozent), während der Reichtum an Saccharose je nach den meteorologischen Verhältnissen in relativ weiten Grenzen sich bewegt: von 0,68 Proz. (2. Juli) zu 0,18 Prozent (18. September). Schon früher (**84.** 140) hat Vf. die Aufmerksamkeit auf diese Schwankungen zu lenken gesucht, nachdem derselbe die Zusammensetzung der Blattränder während des Tages und der Nacht studiert und dadurch nachgewiesen zu haben glaubte, dafs die Bildung der Saccharose unter dem direkten Einflufs des Lichtes vor sich geht, und dafs man in den Rändern der Blätter die Werkstatt für die Entstehung der kohlehydratartigen Substanz insbesondere der Saccharose suchen mufs. Diese Hypothese erlangt nach Vf. durch die mitgeteilten Analysen eine neue Stütze. Es können bei dem Wachstum günstigen Verhältnissen die Blätter der Rübe jeden Tag dem Stamme ca. 1 g fertigen Zucker zufließen lassen, d. i. für eine Rübe von 750 g Gewicht in 100 Tagen (15. Juli bis 25. Oktober) ein Gehalt von mindestens 13—13,5 Prozent Zucker. (Sucrerie indigène 1886. 248; SCHEIBLER's N. Z. **17.** 126—127; C. r. **103.** 1489—92.)

F. Muck, *Über die Bindung des Schwefels in Steinkohle und Koks und die Erzeugung von schwefelarmem Koks.* (Stahl und Eisen 1886; Sep.-Abdr. aus Nr. 7.)

F. Muck, *Die Entwicklung der Steinkohlenchemie in den letzten fünfzehn bis zwanzig Jahren und die dermaligen Ziele der Steinkohlenforschung überhaupt.* (Aus dem Jahresbericht des berggewerkschaftlichen Laboratoriums pro 1885. Im Auftrage des Berggewerkschafts-Vorstandes als Manuskript gedruckt.)

Frank, *Über chemische Prozesse bei der Fabrikation von Sulfitcellulose.* Der Vf. giebt einen Überblick über die bisherigen für Cellulosedarstellung verwendeten technischen Methoden und geht dann auf die neueste derselben, die Sulfitcellulose, über. Vf. hat namentlich den bisher weniger erforschten chemischen Teil des Prozesses in betreff Einwirkung von schwefliger Säure und Bisulfiten auf die Bestandteile der Kochapparate (Blei, Kupfer, Phosphorbronze), sodann die richtige Zusammensetzung der Kochlaugen selbst und endlich die Produkte der durch den Kochprozefs bewirkten Zerlegung der inkrustierenden Substanz untersucht und in letzter Beziehung das Vorkommen von Aldehyden

als Spaltungsprodukt von Glykosiden konstatiert. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 268—269. Charlottenburg bei Berlin.

Kleine Mitteilungen.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. DRAGENDORFF (Vf.) und WOLDEMAR JACOBSON. IV. *Über Phenol.* Der Nachweis des Phenols war bisher in der Art geführt, daſs man das mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Objekt oder dessen Alkoholextrakt destillierte. Um kleine Mengen des Giftes, welche im wässerigen Anteile des Destillates gelöst blieben, noch zu isolieren, riet Vf. in der zweiten Auflage der „Ermittelung von Giften", mit dem Destillate eine Ausschüttelung mit Äther oder einem ähnlich wirkenden Lösungsmittel vorzunehmen. Daſs auch bei dem Untersuchungsverfahren des Vfs. auf Alkaloïde etc. gelegentlich Phenol in die ersten Ausschüttelungen übergehen könne, hat er ebendort bemerkt. Zu untersuchen war nun, wieweit sich beim Nachweis des Phenols die Destillation vermeiden lasse, und ob sie durch das Ausschüttelverfahren, wie er es für Alkaloïde etc. verwendet, ersetzt werden dürfe.

Nachdem durch JACOBSON ermittelt worden, daſs zum Ausschütteln mit Petroläther das Phenol nur in kleinen Mengen auf einmal isoliert werden kann, ja daſs es aus komplizierteren Mischungen mitunter garnicht von diesem aufgenommen wird, daſs aber Benzin, Äther und Chloroform das Gift leicht aufnehmen, wurden von ihm Isolierungsversuche mit Speiſsebrei- oder Blutmischungen in folgender Weise ausgeführt. Je 100 ccm der Mischungen, in denen resp. 0,01 g, 0,005 g und 0,001 g Phenol anwesend waren, wurden mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit 400 ccm Alkohol von 96 p. c. gemengt, nach 24stündiger Mazeration filtriert, dann der Alkohol bei möglichst niederer Temperatur und Luftverdünnung (ca. 400—500 mm Manometerstand) abdestilliert, der wässerige Rückstand nach dem Erkalten nochmals filtriert, einmal mit wenig Petroläther zur Beseitigung von Fett etc. ausgeschüttelt, dann nach Abscheidung des Petroläthers mehrmals mit Benzin behandelt und die völlig klaren wasserfreien Benzinauszüge auf Uhrgläschen verdunstet. Hat man gröſsere Mengen der Benzinausschüttelung erhalten, so kann man ca. die Hälfte derselben abdestillieren und dann den Rest der Verdunstung an der Luft überlassen. Bei einer Versuchsreihe, bei welcher man den Alkohol nicht abdestilliert, sondern bei Zimmertemperatur in flachen Schalen verdunstet hatte, war ein gleich gutes (aber nicht besseres) Resultat wie bei der ersten Versuchsreihe erlangt worden. In allen Versuchen lieſsen sich bis 0,001 g, deutlich 0,005—0,001 g Phenol aus 100 ccm Mischung noch in der Menge wiedergewinnen, daſs die wichtigeren Reaktionen gelangen. Wenn aus dem phenolfreien Blute eine Substanz mit isoliert wurde, welche die Bromreaktion des Phenols unsicher machen kann, so soll davon noch später gesprochen werden. Harn, welcher auf Phenol untersucht werden sollte, wurde direkt mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Benzin (nicht vorher mit Petroläther) ausgeschüttelt. Auch hier gelangen die Reaktionen noch mit 0,001 g gut, und wenn so verfahren wurde, so veranlaſste die im normalen Harn vorkommende Phenolschwefelsäure keinen Fehler.

Von Reaktionen des Phenols wurden neben der BAUMANN'schen vorzugsweise diejenige mit Quecksilbernitrat, und die JACQUEMIN'sche mit Hypochlorit und Anilin verwendet. Erstere wurde in der von dem Vf. empfohlenen Modifikation benutzt. Nach Zumischen einer mit wenig rauchender Salpetersäure versetzten Solution von Quecksilberoxydnitrat lieſs man auf dem Uhrgläschen bei Zimmertemperatur stehen. Die Rotfärbung wurde dann noch in Phenollösungen 1 : 100 000 innerhalb ca. einer halben Stunde beobachtet.

Die JACQUEMIN'sche Probe wurde in der Weise angestellt, daſs man zunächst von einer Mischung aus drei Tropfen farblosen Anilins und 50 ccm Wasser 5—10 Tropfen mit ca. 5 ccm Wasser verdünnte und soviel einer Lösung von Natriumhypochlorit[1] hinzusetzte, daſs eine deutliche Violett- bis Braunfärbung entstand. Von dieser Mischung, welche stets frisch herzustellen ist, wurde zu der ammoniakalisch gemachten Phenollösung gesetzt, bis die Flüssigkeit violett oder bräunlich wurde. Nach kurzer Zeit muſs bei Gegenwart von Phenol diese Färbung in Blau (1 : 50 000) oder, falls sehr kleine Mengen (1 : 100 000) vorhanden sind, in Grün übergehen.

Die LANDOLT'sche Reaktion mit Brom hat namentlich deshalb Wert, weil beim Phenol durch Brom ein krystallinischer Niederschlag (Tribromphenol) erhalten wird, während beim Thymol, welches manche Reaktionen mit dem Phenol teilt, der Niederschlag amorph ist. Schon CLOETTA und SCHAER haben nachgewiesen, daſs selbst bei Verdünnung 1 : 100 000 der Niederschlag eintritt. Aber es wird bei Abscheidung aus Organen etc. zunächst bei kleinen Mengen

[1] Dargestellt durch Verreiben von gleichen Teilen Natriumcarbonat und Chlorkalk mit etwa 10 Tln. Wasser und Filtrieren.

Phenol ein amorpher Niederschlag erhalten, welchen man trocknen und in Alkohol auflösen muſs, um nach dem langsamen Verdunsten dieser Lösung die charakteristischen nadelförmigen, zu Drusen vereinigten Krystalle zu erkennen. Bei sehr kleinen Mengen fand JACOBSON es zweckmäſsig, das in wenig Wasser gelöste Phenol mit Bromdämpfen zusammenzubringen.

Von anderen Reaktionen wurde diejenige mit FRÖHDE's Reagens, welches sich sofort mit Phenol blau[1] färbt oder, wo es in verdünnter Wasserlösung vorliegt (bis 1 : 10000), rote Färbung annimmt, desgleichen diejenige mit Vanadinschwefelsäure, welche sich vorübergehend blau und dann braun färbt, versucht, dieselben boten aber für den hier vorliegenden Zweck keine besonderen Vorzüge. Auch bei Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure, wie sie bei der PETTENKOFER'schen Gallensäurereaktion verwendet werden, beobachtet man hellrote Färbung (nicht purpurrot wie bei Gallensäure), die indessen gleichfalls hier nicht benutzt werden konnte. Auch die Reaktionen mit Eisenchlorid und diejenige mit Ammoniak und Chlorkalk boten gegenüber den zuerst erwähnten keine besonderen Vorteile.

Durch die Versuche, welche JACOBSON mit Katzen ausführte, welchen mehrmals kleinere (0,01 g) Dosen, oder einmal gröſsere Mengen (0,2—0,3 g) Phenol beigebracht waren, wurde bewiesen, daſs auch bei diesen Carnivoren, ähnlich wie bei den Pflanzenfressern, das Phenol beim Durchgang durch den Körper in eine Verbindung übergeführt wird, welche bei direktem Ausschütteln des mit Schwefelsäure angesäuerten Harns nicht in Benzin übergeht. Aber schon wenn der angesäuerte und mit Alkohol versetzte Harn erhitzt wurde, um den Alkohol abzudestillieren, lieſs sich in der Ausschüttelung des Destillationsrückstandes freies Phenol in geringer Menge auffinden. Wurde der Harn direkt mit Salzsäure stark angesäuert und gekocht, so traten nach Einführung von 0,3 g Phenol (stets in einprozentiger Lösung verwendet) in den Magen starke Phenolreaktionen nach dem Ausschütteln des Harnes ein. Bei einer Katze (2600 g), welche nach Einführung von 0,3 g Phenol in Wasserlösung in ca. 12 Stunden zu grunde ging, fand sich Phenol in geringer, aber doch erkennbarer Menge im Magen, Dünn- und Dickdarm, der Leber, den Nieren und in der mit dem Inhalt untersuchten Harnblase, die Milz enthielt nur geringe Spuren. Im Herzen, Muskel, den Lungen und im Hirn wurde kein Phenol gefunden. Aber bei allen diesen Analysen war jedenfalls mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt worden, und es war in hohem Grade wahrscheinlich, daſs zur Zeit des Todes bereits alles Phenol in gepaarte Verbindungen eingegangen sei. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ein Kater (2500 g) 0,4 g Phenol erhalten hatte, wurde das Tier nach sechs Stunden stranguliert, die Untersuchung aber derart ausgeführt, daſs alle Objekte mit etwas gröſserer Menge von Schwefelsäure erhitzt wurden. Diesmal war in allen untersuchten Organen Phenol in gröſserer Menge nachweisbar, was sich zum Teil aber auch daraus erklärt, daſs nach der Einführung des Giftes eine kürzere Zeit wie in früheren Versuchen verflossen war. Am reichlichsten fand sich Phenol in der Leber, dem Dünndarm, Magen, der Blase, Niere, im Herzen, Muskelfleisch und Blut, weit weniger im Hirn, Dickdarm, den Lungen und der Milz. Bei einem dritten Versuche, welcher ähnlich wie der zweite ausgeführt war, erhielt man ziemlich gleiche Ergebnisse, nur war das Phenol am reichlichsten im Magen und diesmal auch ziemlich reichlich im Dickdarm vertreten. Bei einem Versuche, wo aus anderen Gründen der Tod schon wenige Minuten nach Einführung des Giftes eingetreten war, lieſs sich Phenol, trotz der kurzen Zeitdauer, in der Leber bereits deutlich nachweisen, aber wiederum in einem anderen Falle, wo nach 0,3 g Phenol der Tod in 13 Stunden eingetreten war, und die Leber gute Phenolreaktionen gab, in der Galle das Gift nicht erkennen. Als einer Katze (1400 g) nur 0,01 g Phenol eingegeben waren (Verdünnung 1 : 1000), so ergab, als nach Ablauf von sechs Stunden das Tier stranguliert worden, die Blase (Harn hell), der Dickdarm, Dünndarm und die Leber schwache, die Niere sehr schwache Phenolreaktion. Im Blute und der Lunge konnte kein Phenol aufgefunden werden. Da aber auch bei Katzen, welche, ohne Phenol erhalten zu haben, nach der erwähnten Methode untersucht, Magen, Dünndarm und Leber geringe, Dickdarm und Harn deutlichere Phenolreaktionen ergaben, so wäre mit dem positiven Ausfall der Untersuchung dieser Organe etc. nur dann etwas anzufangen, wenn die Menge des abgeschiedenen Phenols eine relativ groſse ist. Daſs aber namentlich im unteren Teile des Darmes und im Harn, auch ohne daſs Phenol in den Körper gebracht ist, die Intensität der Phenolreaktion bedeutend steigen kann, ist bekannt.

Da bei den Katzen, welche kein Phenol erhalten hatten, in den übrigen Organen keine Reaktionen desselben erlangt wurden, so läſst sich vielleicht erwarten, daſs, wo in gerichtlichen Fällen diese Organe deutlichere Reaktionen des Phenols ergaben, diese gelegentlich auf die Annahme einer Phenolvergiftung leiten können. Indessen ist doch auch hier zu berücksichtigen, daſs in den meisten Fällen die Phenolvergiftung nicht schnell zum Tode führt, und daſs die Umsetzung des Phenols im Körper nicht viel Zeit in Anspruch nimmt. Oft wird man, wo wirk-

[1] Besser wendet man eine gesättigte Lösung von Molybdänsäure in konzentrierter reiner Schwefelsäure, wie bei DAWY's Alkoholprobe, an.

lich eine Phenolvergiftung vorliegt, unverändertes Phenol vergeblich im Körper suchen und erst von dem in gepaarte Verbindungen eingegangenen (Phenolschwefelsäure) nur so geringe Mengen finden, daſs diese allein den Thatbestand nicht klarlegen.

Auch die Mengen von Carbolsäure, welche von Wundflächen (bei der Katze) aus resorbiert und im Körper verbreitet werden,[1] halten sich dort nur so kurze Zeit, daſs man bei Untersuchung der Organe und des Harnes nur in diesem, im Dick- und Dünndarm die Reaktionen des Phenols erhielt.

Als man die Organe einer mit 0,4 g Phenol vergifteten und nach sechs Stunden strangulierten Katze nach drei Wochen langem Aufbewahren untersuchte, wurden in Leber und Blut noch Phenolreaktionen erlangt, während diese Organe bei Untersuchung eines gleich lange aufbewahrten Katzenkadavers, falls das Tier vor dem Tode keine Carbolsäure erhalten hatte, die Reaktionen nicht lieferten.[2] Übrigens sind die Fäulnisprodukte, welche sich in tierischen Organen bilden, dem Nachweis des Phenols recht hinderlich, und es wird auch sehr von der längeren oder kürzeren Dauer der Fäulnis abhängen, ob man aufgefundenes Phenol für die Bestätigung einer Vergiftung verwenden darf. (Diss. Dorpat 1885; Pharm. Ztschr. f. Ruſsl. **25.** 324—29.)

Eine neue Methode zur Unterscheidung der Pflanzen- von den Tierfasern von HANS MOLISCH. Das Verfahren beruht auf der Verwertung zweier neuer Zuckerreaktionen, welche der Vf. aufgefunden hat. Die Zuckerarten (Rohrzucker, Traubenzucker, Maltose, Milchzucker und Fruchtzucker) zeigen nämlich gegenüber dem α-Naphtol oder Thymol bei Gegenwart von Schwefelsäure ein eigenartiges, höchst charakteristisches Verhalten. Werden beispielsweise 0,5 ccm einer Zuckerlösung mit zwei Tropfen einer 15- bis 20 prozentigen alkoholischen α-Naphtollösung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschuſs hinzugefügt, so entsteht beim Schütteln sofort eine violette Färbung. Verdünnt man sodann mit Wasser, so fällt nach einiger Zeit ein blauvioletter Niederschlag heraus.

Verwendet man anstatt α-Naphtol bei sonst gleichem Verfahren Thymol, so entsteht eine zinnoberrubinkarminrote Färbung, und bei nachheriger Verdünnung mit Wasser ein karminroter flockiger Niederschlag. Die Empfindlichkeit dieser Zuckerproben ist eine ganz auſserordentliche, und, wie Vf. sich überzeugte, jedenfalls gröſser, als die der TROMMER'schen und FEHLING'schen Probe. Dies geht wohl am deutlichsten aus der bemerkenswerten Thatsache hervor, daſs normaler, menschlicher Harn, der ja gewiſs nur sehr geringe Zuckermengen enthält, die Reaktion sogar noch zeigt, wenn derselbe auf das 100- bis 300 fache seines Volums mit Wasser verdünnt wird.

Dieselbe Reaktion wie die Zuckerarten geben indirekt auch die Kohlenhydrate und Glykoside, da ja bei Behandlung derselben mit Schwefelsäure je nach Umständen entweder sofort oder nach kurzer Zeit Zucker entsteht. Auch die pflanzliche Zellwand besteht in der Regel ihrer Hauptmasse nach aus einem Kohlenhydrat, Cellulose; selbst dann noch läſst sich dieselbe nachweisen, wenn in der Membran schon weitgehende chemische Metamorphosen Platz gegriffen haben, wie dies z. B. im Kork oder Holze der Fall ist.

Beim Zusammentreffen von Cellulose mit Wasser und Schwefelsäure wird nun die Cellulose u. a. in Zucker verwandelt, und dies ist der Grund, warum Pflanzenfasern (Baumwolle, Lein, Hanf, Jute u. a.) indirekt die Zuckerreaktion geben. Tierische Fasern enthalten weder Zucker noch Kohlenhydrate; sie zeigen daher jenes Verhalten zu α-Naphtol oder Thymol nicht. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, durch eine einfache und bequeme Reaktion sofort zu entscheiden, welcher Abkunft eine vorliegende Faser ist.

Nach vielfachen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als das zweckmäſsigste herausgestellt:

Ungefähr 0,01 g der gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in der Proberöhre mit etwa 1 ccm Wasser, sodann zwei Tropfen einer alkoholischen 15- bis 20 prozentigen α-Naphtollösung (β-Naphtol giebt die Reaktion nicht) versetzt und schlieſslich konzentrierte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser tierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit mehr oder minder gelb- bis rötlichbraun.

Bei Verwendung von Thymol tritt anstatt der Violettfärbung eine schöne zinnoberkarminrote Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Vf. hat mit den verschiedensten Pflanzenfasern (mit Baumwolle, Lein, Hanf, Jute, Sunn, Chinagras, Ramie, Phormium-, Aloë-, Musa-, Kokos-, Piassave-, Strohfaser u. dergl.) Versuche an-

---

[1] Auf eine 3 cm lange Wunde war 0,4 g Phenol in dreiprozentiger Lösung gebracht und am dritten Tage das Tier stranguliert.

[2] Schon BRIEGER hat nachgewiesen, daſs das bei der Fäulnis entstehende Phenol im Verlauf derselben später wieder verschwindet.

gestellt und erhielt immer ein günstiges Ergebnis. Da Zellwände, in denen der Cellulosenachweis nur auf Umwegen möglich ist, wie im Holz, Kork und den Pilzen, sich ebenso verhalten, so kann man schliefsen, dafs jede Pflanzenmembran bei dem oben vorgeschlagenen Verfahren die besagte α-Naphtol- oder Thymolzuckerprobe giebt.

Dagegen bleibt bei Tierfasern (wie Schafwolle, Mohair-, Alpaca-, Vicunnawolle, Kameelhaar und dergl.) die Reaktion aus, da sie weder Zucker, noch irgend einen Körper enthalten, der unter Einwirkung der Schwefelsäure in Zucker übergeführt wird. Ein gleiches Verhalten wie die Tierhaare zeigt die Seide. Nur sei bemerkt, dafs manche Sorten sowohl der echten Seide, wie der sogen. „Wild Silk“ eine ganz schwache, rasch vorübergehende Reaktion geben, und zwar auch dann, wenn man die Seide lange Zeit gekocht hat.

Offenbar ist in der Seide ein Körper in Spuren vorhanden, welcher durch die Schwefelsäure in Zucker übergeführt wird. Zucker selbst ist ursprünglich jedenfalls nicht vorhanden, da ja ausgekochte und somit von Zucker befreite Seide die Reaktion nicht mehr zeigen dürfte. Übrigens ist die Reaktion, wenn sie überhaupt auftritt, so gering und so kurz andauernd, dafs man nie in Zweifel kommen wird, ob die Färbung von Seide oder einer Pflanzenfaser herrührt. Mit Rücksicht auf die grofse Empfindlichkeit[1] der beiden Proben ist es notwendig, bei Prüfung von tierischer Wolle möglichst reines Material auszuwählen, nicht etwa solches, welches von sogen. „Wollläusen“ oder Kletten durchsetzt ist. Diese würden wegen ihres pflanzlichen Ursprunges die Reaktion hervorrufen und so zu Täuschungen Veranlassung geben.

In der oben angeführten Vorschrift zur Ausführung beider Proben ist die Rede von ausgekochten Fasern. Es geschah dies deshalb, weil bei der Appretur verschiedener, aus Tierfasern gefertigter Gewebe, namentlich Seidengeweben, Gummi, Flohsamenschleim oder Zucker verwendet wird, um den Glanz derselben zu erhöhen. Das Auskochen und Abspülen der Faserprobe hat den Zweck, diese Stoffe, welche die Reaktion geben würden, zu entfernen.

Von vornherein möchte man vermuten, dafs die beschriebenen Reaktionen nur auf ungefärbte Fasern praktische Anwendung finden können, da die in denselben vorhandenen Farbstoffe die Reaktion verdecken dürften. Dies ist nun ganz und gar nicht der Fall. Die Färbungen, welche gefärbte tierische Fasern und die Flüssigkeit bei der Ausführung der α-Naphtolprobe annehmen, weichen vom Violett in der Regel ab, und wenn sie sich auch diesem Farbentone nähern, so ist dieser seiner geringen Stärke und seiner kurzen Dauer wegen sofort von dem, wie er durch Zucker und mittelbar durch jede Pflanzenfaser hervorgerufen wird, zu unterscheiden; die Farbstoffe verdecken weder, noch verhindern sie die Reaktion. Es ist mithin für unsere Zwecke vollständig gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht.

Unter Zuziehung der α-Naphtolprobe und bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur aus pflanzlichen oder nur aus tierischen Gespinnstfasern oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Gewebe giebt die α-Naphtolzuckerprobe nicht oder nur schwach und vorübergehend . 1
„ „ prachtvoll 2
1. Gewebe löst sich hierbei sogleich vollständig auf . . . . Seide
„ „ nicht auf . . . . Tierische Wolle
„ „ teilweise . . . . . . Tierische Wolle + Seide
2. Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt
„ „ teilweise auf: Pflanzenfaser + Wolle, möglicherweise noch mit Seide gemengt.

Dadurch, dafs man nicht ganze Gewebestücke, sondern die Ketten- und die Schufsfäden für sich prüft, wird man die Grenzen noch viel enger ziehen und in vielen Fällen alle Faserarten eines Gewebes bestimmen können. (Polyt. Journ. **261.** 135—38. Wien, pflanzenphysiologisches Institut.)

Zur Ätherprüfung, von G. Vulpius. Wird bei der Ätherfabrikation die Destillation nicht richtig geleitet, so dafs infolge von zu schwach gewordener Schwefelsäure der Prozefs nicht mehr richtig verläuft, oder wenn es dabei an Alkohol fehlt, und die Temperatur zu hoch steigt, so entsteht bekanntlich neben dem Äther eine Reihe anderer Produkte, welche jenen verunreinigen. Hierzu gehören nicht nur die Polymerisationsprodukte von Äthylen, das Ätherin und Ätherol, sondern auch Schwefelsäureäthyläther und Schwefligsäureäthyläther, welche vier Verbindungen beim Verdunstenlassen des Äthers in niederer Temperatur als farblose, ölige Flüssigkeit zurück-

[1] Obwohl dieselbe bei beiden Zuckerproben annähernd gleich ist, möchte Vf. doch der α-Naphtolzuckerprobe den Vorzug geben, da ihre Färbung eine schönere, und der Kostenpreis des α-Naphtols ein viel geringerer ist, als der des Thymols.

bleiben, welche man als schweres Weinöl bezeichnet, und die sich sowohl durch sehr stark saure Reaktion auf Lackmus, als auch durch einen äufserst unangenehmen Geruch auszeichnet. Die Pharmakopöe schliefst diese Verunreinigung durch das Verlangen einer neutralen Reaktion und der Geruchlosigkeit eines mit dem Äther getränkten Fliefspapiers nach dem Abdunsten des ersteren aus. Nun findet sich aber in „HAGER's pharmazeutischer Praxis" die Bemerkung, es sei eine solche Verunreinigung bei einem Äther, dessen spezifisches Gewicht zwischen 0,725 und 0,735 liegt, kaum anzunehmen, weil das schwere Weinöl einen viel höheren Siedepunkt besitze, als ein solcher Äther, also nicht in einem Destillat von dem angegebenen spezifischen Gewicht enthalten sein könne. Da nun die Pharmakopöe einen Äther, dessen spezifisches Gewicht 0,728 übersteigt, schon nicht mehr zuläfst, so wäre hiernach eine besondere Prüfung desselben auf schweres Weinöl nicht mehr nötig gewesen. Die Autoren der Pharmakopöe waren nun freilich hierin anderer Meinung, und zwar mit vollem Rechte, wie eine Erfahrung neueren Datums zeigt, welche mit einem Äther von 0,722 spez. Gewicht, bei 15° bestimmt, gemacht wurde.

Die betreffende Äthersendung stammte aus einer Fabrik, welche seit zehn Jahren ein tadelloses Präparat von gleich niederem spezifischen Gewichte regelmäfsig geliefert hatte. Trotz seines nach HAGER's Dafürhalten jede Verunreinigung mit schwerem Weinöle ausschliefsenden Gewichtes lieferte dieser Äther, welcher durch Reaktion und Geruch zu genauer Untersuchung Veranlassung gab, beim Verdunsten bis zum völligen Verjagen des Äthyläthers einen Rückstand von über 1 p. c., der wesentlich aus schwerem Weinöl bestand und daneben nur Spuren von Essigsäure und Wasser enthielt. Durch Schütteln mit gebrannter Magnesia konnte die saure Reaktion dieses Äthers erheblich gemindert werden, ohne dafs eine Abnahme des Geruches des Verdunstungsrückstandes sich bemerklich gemacht hätte.

Es wird also unter keinen Umständen geraten sein, sich bei einem sehr niederen Gewichte des Äthers zu beruhigen, da offenbar auch bei der Rektifikationstemperatur eines solchen noch gewisse Mengen schweren Weinöles mit übergehen können. (Pharm. Centralh. **27.** 267—68.)

Inhalt: Adam, P., Einwirkung von Chloriden auf das Diphenyl 823. — Allain-Le Canu, G., Phenolsulfonsäuren 820. — Austen, P. T., und F. S. Smith, Dinitrosulfocyanbenzol 820. — Baumert, G., Kalifornische Weine 826. — Bernthsen, A., Toluylenrot 818. — Cazeneuve, P., Nitrocampher 823. — Dieterici, Schmelzpunkt des Porzellans 826. — Dragendorff, G., und W. Jacobson, Gerichtliche Chemie (Phenol) 828. — Erdmann, H., Synthese von Naphtalinderivaten 823. — Frank, Chemische Prozesse bei der Fabrikation der Sulfitcellulose 827. — Girard, A., Wachstum der Zuckerrübe 825. — Goppelsröder, F., Darst. der Farbstoffe durch Elektrolyse 826. — Hardy, E., und G. Calmels, Spaltung des Pilocarpins 824. — Hofmann, A. W., Geschichte der Cyanursäureäther 820; Methylisocyanurat 820. — Horwitz, A., Melamine des Toluidins 822. — Julius, P., Ein neues Diamidodinaphtyl 819. — Klason, P., Das Radikal Cyanur 818. — Koral, M., Inversion des Rohrzuckers 818. — v. Kostanecki, Dinitroparaxylol 822. — Liebermann, C., und St. v. Kostanecki, Methylierte Oxyanthrachinone 819. — Lippmann, E., Entziehung von Wasserstoff mit Benzoylhyperoxyd 822. — Maschke, L., β-Naphtylamin 824. — Meyer, R., Die Säuren (1,4) $C_6H_4<^{COOH}_{C_3H_7}$ 821. — Millot, A., Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohleelektroden 818. — Molisch, H., Unterscheidung von Pflanzen- und Tierfasern 830. — Muck, F., Bindung des Schwefels in Steinkohlen und Koks 827; Steinkohlenchemie 827. — Prost, E., Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid 817. — Redlich, N. T., Nutzbarmachung des natürlichen kohlensauren Gases 824. — Schöpff, M., Amidoxime und Azoxime 821. — Schreib, H., Darstellung v. Ammoniaksoda 825. — Schwarz, H., Glasstudien 825. — Smith, E. F., und E. B. Knerr, Aus Salicylsäure erhaltene Substitutionsprodukte 822. — Vulpius, G., Ätherprüfung 831. — Walter, J., Einführung von Amid (NH_2) mittels Natriumamid 819. — Willgerodt, C., und P. Mohr, o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure 820. — Willgerodt, C., und Wolfien, Bromchlorparaxylole 817.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen à M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 17 und 18 (Bd. II. Lief. 1 und 2) sind soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 45. Chemisches Central-Blatt. 10. Novemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

De Forcrand, *Über das Natriumglycerinat.* Das Glycerin wird in der Kälte durch Alkalimetalle angegriffen. Es bildet sich ein Glycerinat unter Entwicklung von Wasserstoff. Die Reaktion hört aber wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit bald wieder auf, indem sich die Metallstücke mit einer Schicht des festen Salzes umgeben. Beim Erhitzen schwärzt sich die Masse und explodiert. Im Jahre 1872 hat Letts (Ber. Chem. Ges. **5**. 159) ein Verfahren zur Darstellung des Natriumglycerinates veröffentlicht, welches darin besteht, daſs Natriumäthylat in überschüssigem, absolutem Alkohol gelöst und mit einer äquivalenten Menge Glycerin versetzt wird. Der Niederschlag hat die Formel $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ und geht beim Erwärmen auf 100° in das Glycerinat $C_6H_7NaO_6$ über. S. Puls (Journ. prakt. Chem. **123**. 83) hat später eine bequemere Methode zur Darstellung der letztgenannten Verbindung beschrieben. Endlich hat Berthelot thermische Untersuchungen über die Bildungswärme des gelösten Natriumglycerinates bei Gegenwart wechselnder Mengen Wasser, Glycerin und Natrium ausgeführt. Nach dem Verfahren von Letts läſst sich leicht eine beliebige Menge $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ darstellen; dieselbe schlägt sich fast vollständig nieder, da ihre Löslichkeit in Äthylalkohol sehr gering ist, und die Ausbeute entspricht fast der theoretischen. Man kann die Verbindung entweder als ein Glycerinat des Natriumäthylates betrachten (entsprechend der obigen Formel), oder auch als ein Äthylat des Natriumglycerinates ($C_4H_5NaO_2.C_6H_8O_6$). Wie dem auch sei, so giebt sie bei 120° im Wasserstoffstrome 1 Äq. Äthylalkohol ab. Der Rückstand ist Natriumglycerinat, $C_6H_7NaO_6$, dessen Analyse von Letts veröffentlicht wurde.

Der Vf. fand für die Lösungswärme dieser beiden Verbindungen in Wasser von 16°:

für $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ . . . . . . —1,08 Cal. (1 Äq. in 6 l)
für $C_6H_7NaO_6$ . . . . +1,07 Cal. (1 Äq. in 4 l).

Nach den Untersuchungen von Berthelot ist:

1. Die Neutralisationswärme des Glycerins (1 Äq. = 2 l) durch Natron (1 Äq. = 2 l) gleich 0,37 Cal.

2. Die Lösungswärme des Glycerins gleich +1,51 Cal.

3. Die Lösungswärme des Äthylalkohols gleich +2,54 Cal.

Endlich beträgt, wie der Vf. gefunden hat, die Wärmeentwicklung beim Mischen der drei Lösungen Äthylalkohol, Glycerin und Natron (je 1 Äq. in 2 l) nur +0,26 Cal.

Aus diesen Thatsachen berechnet sich:

$C_6H_8O_6$ flüssig + $NaHO_2$ fest + $C_4H_6O_2$ flüssig = H_2O_2 fest + $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ fest +16,60 Cal.

$C_6H_8O_6$ flüssig + $NaHO_2$ fest = $C_6H_7NaO_6$ fest + H_2O_2 fest . . . +12,02 Cal.,

und durch Differenz:

$C_6H_7NaO_6$ fest + $C_4H_8O_2$ flüssig = $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ fest . . . + 4,58 Cal.

Dies sind die Bildungswärmen der beiden Verbindungen. Diese Zahlen beweisen dafs die Formel der ersteren $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ und nicht $C_4H_5NaO_2.C_6H_8O_6$ sein müsse; denn die Reaktion:

$NaHO_2$ fest + $C_4H_6O_2$ flüssig = H_2O_2 fest + $C_4H_5NaO_2$ fest

entwickelt nur +0,25 Cal.; die Differenz von +16,60 Cal. gleich +16,35 Cal. würde also der Fixation von 1 Mol. Glycerin auf $C_4H_5NaO_2$ entsprechen, eine nach den Analogien zu hohe Zahl. Nimmt man dagegen die Formel $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ an, so hat man für die Fixation von $C_4H_6O_2$ auf $C_6H_7NaO_6$: +4,58 Cal.

Reaktionen dieser Art kennt man, z. B.:

$C_4H_5NaO_2$ fest + $2C_4H_6O_2$ flüssig = $(C_4H_5NaO_2.2C_4H_6O_2)$ fest . . + 8,06 Cal.

also +4,03 Cal. für $C_4H_6O_2$, welche Zahl der obigen von +4,58 Cal. ziemlich nahe steht.

Man kann aus den obigen Daten ferner berechnen:

$C_6H_8O_6$ flüssig + Na fest = H Gas + $C_6H_7NaO_6$ fest . . . +43,89 Cal.
$C_6H_8O_6$ flüssig + NaO fest = HO fest + $C_6H_7NaO_6$ fest . . . +29,02 Cal.,

und endlich:

$C_6H_8O_6$ flüssig + $C_4H_5NaO_2$ gelöst in $nC_4H_6O_2$ flüssig = $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ fest gefällt in $nC_4H_6O_2$ flüssig . . . +3,92 Cal.,

eine positive Zahl, welche der bei der Bildung der Verbindung $C_6H_7NaO_6.C_4H_6O_2$ nach dem LETTS'schen Verfahren entwickelten Wärme entspricht. Die Bildung eines Glycerinates bei dieser Reaktion ist in der Kälte nur dadurch möglich, dafs es die Eigenschaft besitzt, sich mit $C_4H_6O_2$ zu verbinden, denn die Bildung von $C_6H_7NaO_6$ würde endothermisch sein:

$C_6H_8O_6$ flüssig + $C_4H_5NaO_2$ gelöst in $nC_4H_6O_2$ flüssig = $C_6H_7O_6$ fest gefällt in (n+1) $C_4H_6O_2$ flüssig . . . —0,63 Cal.

Sie könnte also in der Kälte ohne Mitwirkung einer fremden Energie oder einer exothermischen Nebenreaktion nicht eintreten. Es ist überhaupt eine allgemeine Eigenschaft der alkalischen Glycerinate, sich mit einem Molekül eines einatomigen Alkohols zu krystallisierten Verbindungen zu vereinigen. Der Vf. hat mehrere dieser Art mit Methylat und Äthylat erhalten.

Der Vf. giebt folgende Zusammenstellung dieser Resultate mit den für andere Alkoholate und Salze erhaltenen:

		Cal.
1. Reaktionsreihe	H_2O_2 flüssig + Na fest = H Gas + $NaHO_2$ fest . . .	+33,3
	$C_2H_4O_2$ flüssig + Na fest = H Gas + $C_2H_3NaO_2$ fest . .	+33,2
	$C_6H_8O_6$ flüssig + Na fest = H Gas + $C_6H_7NaO_6$ fest . .	+43,9
	$C_{12}H_6O_2$ fest + K fest = H Gas + $C_{12}H_5KO_2$ fest . .	+51,6
	SO_4H flüssig + Na fest = H Gas + SO_4Na fest . . .	+66,7
2. Reaktionsreihe	H_2O_2 flüssig + NaO fest = HO fest + $NaHO_2$ fest . .	+18,43
	$C_2H_4O_2$ flüssig + NaO fest = HO fest + $C_2H_3NaO_2$ fest .	+18,32
	$C_6H_8O_6$ flüssig + NaO fest = HO fest + $C_6H_7NaO_6$ fest .	+29,02
	$C_{12}H_6O_2$ fest + KO fest = HO fest + $C_{12}H_5KO_2$ fest .	+38,20
	SO_4H fest + NaO fest = HO fest + SO_4Na fest . .	+51,80
3. Reaktionsreihe	Aq (2 l) + NaO (1 Äq. = 2 l)	— 0,06
	$C_2H_4O_2$ (1 Äq. = 2 l) + NaO „	— 0,05
	$C_6H_8O_6$ „ + NaO „	+ 0,37
	$C_4H_4O_2$ „ + NaO „	+ 4,33
	$C_{12}H_6O_2$ (1 Äq. = 10 l) + NaO „	+ 7,34
	SO_4H (1 Äq. = 2 l) + NaO „	+15,85

Hieraus ergiebt sich, dafs die entwickelten Wärmemengen progressiv steigen; die mehratomigen Alkohole geben beständigere Verbindungen als die einatomigen und stehen in dieser Hinsicht zwischen den letzteren und den Aldehyden oder den Phenolen. (C. r. **103**. 596—99. [4.*] Okt.)

William Ramsay und **Sydney Young**, *Über die Dampfdichte des Chloralalkoholates.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 685—90. August; C.-Bl. 1886. 597.)

Berthelot, *Untersuchungen über die Zucker.* Der Vf. hat Gelegenheit gehabt, einige neue Prinzipe zu beobachten, welche durch Verbindung zweier Zucker entstanden sind, aber nicht durch eine feste Verbindung nach Art der Saccharosen, sondern in Form einer leicht spaltbaren Verbindung, welche etwa mit den Hydraten und Alkoholaten zu vergleichen ist. Die eine dieser Substanzen hatte sich aus einem Invertzucker gebildet, der vor etwa 30 Jahren mit besonderer Sorgfalt bereitet worden war. Aus der Flüssigkeit, welche ehemals sirupartig war, hatten sich allmählich Krystallgruppen abgeschieden von dem Aussehen der gewöhnlichen Glykose. Diese wurden durch Abpressen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, was eine ziemlich langwierige Arbeit war. Nach einigen Wochen erhielt man auf diese Weise eine leichte, weiſse, krystallinische Substanz von der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ (in wasserfreiem Zustande), und $C_{12}H_{12}O_{12} + H_2O_2$ (in gewöhnlichem Zustande). Das Reduktionsvermögen gegen Kupferlösung entspricht ungefähr dem der Glykose. Es wurde ein Gärungsversuch mit 0,270 g Substanz unter Zusatz von Bierhefe ausgeführt; die entwickelte Kohlensäure entsprach einer Zuckermenge von 0,276 g.

Die Substanz ist demnach vollständig gärungsfähig. Das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +32,2^0$ ist also etwa nur halb so groſs, als das der gewöhnlichen Glykose und muſs als Hauptunterschied von derselben gelten.

Die Substanz ist eine Verbindung von Glykose und Lävulose, in welcher der eine der beiden Zucker in bezug auf den anderen die Rolle des Krystallwassers spielt. Nach dem Rotationsvermögen würde ein Teil Lävulose mit 5 Tln. Glykose verbunden sein. Die Verbindung wird durch Lösungsmittel gespalten.

Es existieren mehrere Verbindungen dieser Art.

Eine derselben erhielt der Vf., indem er aus Baumwollsamenkuchen Raffinose zu extrahieren versuchte. 50 kg dieser Kuchen wurden successive in einem Digestor mit Alkohol von 85 p. c. behandelt, der Alkohol dann abdestilliert und der wässerige Rückstand bis zur Sirupsdicke eingedampft. Nach Verlauf einiger Wochen begann die Krystallisation und war nach einigen Monaten schon sehr weit vorgeschritten, ohne daſs jedoch die ganze Masse fest geworden wäre. Die Krystalle wurden auf Flieſspapier abgepreſst und letzteres von Zeit zu Zeit erneuert. Es zeigte sich, daſs sie aus Melitose bestanden. Wird ihre Lösung mit Bierhefe versetzt, so gärt die Substanz nur zum teil, und zwar entspricht die entwickelte Kohlensäure ungefähr der Hälfte des Gewichtes. In der Lösung bleibt neben dem gebildeten Alkohol eine unkrystallisierbare, nicht gärungsfähige Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Eukalyns besitzt. Die so erhaltene Melitose ist also eine Verbindung zweier zuckerartiger Substanzen, von denen die eine durch Hefe in Gärung versetzt wird.

Allein diese Verbindung ist nicht mit den Saccharosen zu vergleichen. Denn wenn man sie mit siedendem Alkohol behandelt, so spaltet sie sich in Raffinose und Eukalyn. Die Raffinose scheidet sich während der Abkühlung oder auch später in harten, körnigen Krystallen ab, welche an der Wand anhaften. Das Eukalyn bleibt in den Mutterlaugen.

Wenn zu wenig oder zu starker Alkohol genommen wird, so scheidet sich beim Abkühlen eine sirupartige Schicht aus, in welcher das Eukalyn vorherrscht. Wird dieser Sirup mit 90 prozentigem Alkohol behandelt, so löst er sich anfänglich darin nicht; aber nach einigen Tagen entwickeln sich Krystalle unter der alkoholischen Schicht, und die ganze Masse erleidet allmählich die gleiche Umwandlung. Es scheint, daſs das Eukalyn und die Raffinose, die zuerst durch Einwirkung des siedenden Alkohols getrennt waren, sich in der Kälte allmählich wieder verbinden, unter Absorption von Krystallwasser aus der Atmosphäre, während ein Teil des Alkohols wieder verdampft. Der Vf. hat dies nicht genau untersucht.

Hiernach scheint es klar zu sein, daſs, wenn man siedenden Alkohol zur Reinigung der ursprünglichen Melitosekrystalle benutzt, nur Raffinose erhalten wird. Diese scheidet sich auch sogleich aus einer wässerigen Mutterlauge ab, welche durch Eindampfen zur Sirupsdicke erhalten wird, und in welcher man durch Zusatz einiger Raffinosekrystalle eine rasche Krystallisation veranlaſst.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich die Verbreitung der Melitose und ihres Derivates, der Raffinose, im Pflanzenreiche. Gleiches gilt auch für verschiedene Isomere des Rohrzuckers, z. B. für die Trehalose, die später von Mitscherlich unter dem Namen Mykose, und von Müntz in einer groſsen Zahl von Mucedineen wieder aufgefunden worden ist; ebenso fand Villiers die Melezitose in Alhali Maurorum. Die Melitose entsteht durch Association einer wahren Saccharose, der Raffinose, mit einem nicht gärungsfähigen Kohlehydrat, dem Eukalyn, aber ihre Verbindung ist weniger fest, als die der beiden Glykosen in den Saccharosen. (C. r. **103.** 533—37. [27.*] Sept.)

Gustav Michaud, *Über die Cyklamose.* Das Rhizom von Cyclamen europaeum enthält einen neuen Zucker, welchen der Vf. Cyklamose nennt. Derselbe gehört dem Typus $C_{12}H_{22}O_{11}$ an und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, während die übrigen Glieder dieser Gruppe rechtsdrehend oder inaktiv sind. Durch verdünnte Säuren wird die Cyklamose invertiert und in 2 Mol. eines und desselben oder zweier verschiedener Zucker gespalten, deren Rotationsvermögen zusammen negativ, wie das des ursprünglichen Zuckers, doch weit beträchtlicher als dieses ist. Während die Wärme die Aktivität der Cyklamose nicht modifiziert, drückt sie die ihrer Zersetzungsprodukte beträchtlich herab. Das Rotationsvermögen der Cyklamose ist —11,40, das der invertierten Cyklamose —66,54 bei 15°.

Um die Cyklamose darzustellen, reibt man die frischen Knollen und läfst sie einige Tage lang bei gelinder Wärme nach Zusatz von 80 prozentigem Alkohol stehen. Dieser löst die Cyklamose, das Cyklamin und eine harzige Substanz und läfst Gummi und Stärke ungelöst. Die alkoholische Lösung wird konzentriert und in der Wärme mit etwas absolutem Alkohol versetzt, wodurch ein Niederschlag einer zuckerartigen Substanz abgeschieden wird.

In diesem Moment setzt man überschüssigen Alkohol hinzu und läfst erkalten. Man mufs in dieser Weise verfahren, damit die sirupdicke Flüssigkeit in Berührung mit dem Alkohol nicht auf einmal zu einer Masse erstarrt, welche zugleich den Zucker und das Cyklamin enthält. Die aufschwimmende Flüssigkeit ist eine konzentrierte Lösung von Cyklamin und kann zur Bereitung desselben dienen; man giefst sie ab. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und mit gelöschtem Kalk versetzt. Hierauf filtriert man, setzt zum Filtrat überschüssigen Alkohol hinzu, sammelt den voluminösen Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit wenig Alkohol, löst ihn wieder in Wasser und zersetzt ihn durch einen Strom Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird durch Tierkohle entfärbt, im Vakuum eingedampft und liefert die Cyklamose in reinem Zustande. (Bull. Paris **46.** 305—6. 20. September.)

Franz Ditzler, *Über das Verhalten des Morphins gegen Kaliumchromate.* Der Vf. hat auf Veranlassung von Flückiger Versuche angestellt, um zu erforschen, ob sich ein Chromat dieses Alkaloides darstellen lasse, welches zur quantitativen Bestimmung desselben benutzt werden könnte. Die Versuche haben aber ein negatives Resultat ergeben. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 701—5.)

C. Stöhr, *Das Coniin und seine Synthese.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 689—701.)

G. Jellinek, *Zur Kenntnis des Claus'schen Dichinolins.* Claus (Ber. Chem. Ges. **14.** 1939) stellte das Dichinolin durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin dar und hielt es identisch mit der Base, welche Williams aus Chinolin mittels Natrium gewonnen hat, und gab ihm die Formel $C_{18}H_{14}N_2$. Du Mesnil (Chem. N. **43.** 145) beschäftigte sich später mit demselben Gegenstande. Der Vf. hat die Base genau nach den Angaben von Claus und du Mesnil dargestellt; eine genauere Betrachtung ergab, dafs das in dieser Weise gewonnene Produkt nicht rein war. Die durch Umkrystallisieren vollständig gereinigte Verbindung hat nicht die obige Zusammensetzung, sondern die des Amidophenylchinolins, $C_{15}H_{12}N_2$. Sie bildet ein Aggregat von matten, gelblichweifsen Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen leicht von Benzol, Xylol, Äther, Alkohol, Chloroform aufgenommen werden. Lösungen der Base in diesen Körpern scheiden sie in schön krystallisierten Drusen ab (bei dem nicht genügend reinen Präparate zeigt sich die von Claus und du Mesnil angegebene Eigenschaft, nämlich eine Abscheidung desselben aus den erwähnten Lösungen in Form eines Firnis). Die Substanz ist in nicht unerheblicher Quantität in siedendem Wasser löslich. Aus dieser Lösung kann die Base in besonders reiner Form erhalten werden, und zwar scheidet sie sich beim Erkalten der ersteren in haarfeinen, verfilzten, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Verbindung liegt bei $136^1/_2$° C. (unkorr.). Über diese Temperatur erhitzt, verflüchtigt sich die Base, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Richtigkeit der letzteren Formel wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte kontrolliert: gefunden 7,67, berechnet 7,62. Der Vf. stellte das salzsaure Salz, $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl$, die Platindoppelverbindung $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$, und die Jodmethylverbindung $C_{15}H_{12}N_2 + JCH_3$ dar.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht nicht, wie Claus und du Mesnil angaben, eine Dipyridintetracarbonsäure, sondern drei Säuren, welche, so lange sie nicht getrennt sind, die äufseren Eigenschaften des Oxydationsproduktes besitzen, welches du Mesnil beschreibt. Die eine dieser Säuren ist höchst wahrscheinlich Chinolinsäure.

Zum Schlufs giebt Vf. eine bequemere Bereitungsweise des Amidodiphenylchinolins an. (Monatsh. **7.** 351—59. [1. Juli.] Wien, Barth's Laborat.)

J. H. Gladstone, *Über ätherische Öle, deren spezifisches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen.* III. Teil. (Journ. Chem. Soc. **49**. 609—24. August; C.-Bl. 1886. 647.)

Francis Watts, *Über das Öl der Limonienblätter.* (Journ. Chem. Soc. **49**. 316—17; C.-Bl. 1886. 407.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

G. Marpmann, *Über schwarze Pilzwucherungen in offizinellen Flüssigkeiten und über eine neue Hefespezies, Saccharomyces niger.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 705—10.)

Frank, *Über die im Erdboden lebenden Organismenformen.* Der Vf. hat durch die in der Mykologie üblichen Kulturmethoden die im Erdboden lebenden Organismenformen und deren Entwicklung zu ermitteln gesucht. Geprüft wurden Naturböden, und zwar ein humusreicher Kalkboden, humöser Sandboden, Lehmboden (Marsch-), Wiesenmoor, Boden von der Schneekoppe. Aufser wechselnden Hyphomyceten findet sich konstant ein und derselbe Spaltpilz in folgenden nacheinander auftretenden Zuständen: Leptothrix, Bacillus, Bacterium, bisweilen auch Zoogloeabildung; zuletzt regelmäfsige Sporen, die dann wieder zu neuen Bacillen oder Bakterien auskeimen. Übergangszustände zwischen den Dickegraden 0,6—1,8 μ sind konstatiert. Vf. sieht darin eine neue Bestätigung der morphologischen Wandelbarkeit der Spaltpilzformen. Die Frage, ob die im Erdboden stattfindende Nitrifikation des Ammoniaks durch die Thätigkeit dieser Organismen erfolgt, ist in der Weise untersucht worden, dafs in reine sterilisierte Chlorammoniumlösung mit den nötigen Pilznährstofflösungen etwas von rein gezüchtetem Materiale von Bodenpilzen eingeimpft wurde; das Resultat war allgemein negativ. Auch wenn sterilisiertes Kalkcarbonat zugesetzt war, nitrifizierten die Bodenpilze nicht. Wenn in die mit dem Pilze infizierte Chlorammoniumlösung Erdboden gebracht wurde, fand allerdings Nitrifikation statt, aber derselbe Boden zeigte auch im sterilisierten Zustande, und selbst, nachdem er geglüht war, ohne Zusatz des Pilzes Salpetersäurebildung. In allen Fällen war also der Erdboden, und nicht seine Mikroorganismen, das Thätige bei der Nitrifikation. (Tagebl d. Naturf.-Vers. z. Berlin 1886. 289—90. Berlin.)

Frank, *Über die Mikroorganismen des Erdbodens.* Die Frage, welche niederen Pilzformen im natürlichen Erdboden vorhanden sind, wurde beantwortet, indem minimale, durch Zerkleinerung und Sieben des Bodens gewonnene Teilchen desselben in nach den gebräuchlichen Methoden hergestellte Pilzkulturen, nämlich in sterilisierte Nährgelatine oder in Pflaumendekokt im hängenden Tropfen auf den Mikroskopobjektträger gebracht wurden. Zur Verwendung kamen:

1. Ein humusreicher Kalkboden, der Jahrhunderte lang Buchenwald trägt; 2. ein humöser Sandboden mit nachweislich wenigstens zwei Jahrhunderte lang fortgesetzter Kiefernkultur; 3. ein Wiesenmoorboden; 4. ein Lehmboden des Marschlandes der Unterelbe; 5. Boden vom Gipfel der Schneekoppe.

Es wurden gefunden in wechselndem, nicht regelmäfsigem Auftreten verschiedene Hyphomyceten, nämlich ein Oidium, ein Cephalosponium, eine Torula, eine kleine einfache Botrytisform, in einem Boden eine Mucorinee. Konstant in allen Böden aber zeigte sich ungefähr am zweiten Tage der Kultur ein Spaltpilz, bei allen Böden ein und derselbe. Zuerst erscheint er in Form langer, ungegliederter Leptotrixfäden. Sehr bald tritt in denselben Gliederung ein, wodurch sie oft zickzackförmig brechen in längere oder kürzere Fadenstücke, die Bacillusform. Dann folgt noch weitere Teilung in kurze, cylindrische oder ovale Cylinder, die Bakterienform. Nach mehreren Tagen schliefst regelmäfsig die Entwicklung ab mit der Sporenbildung unter allmählicher Vergallertung der Membran der Fäden oder Stäbchen. An den Sporen wurde in Objektträgerkultur wiederum Auskeimung in kurze Stäbchen beobachtet, die vor der Teilung entweder gerade bleiben oder auch sich krümmen und so die Form des Kommabacillus annehmen. Der Entwicklungscyklus liegt also vollständig vor. Innerhalb desselben zeigten sich noch folgende Variationen:

1. In bezug auf Beweglichkeit, indem Fäden, Bacillen und Bakterien entweder starr bleiben können oder flexil werden, nicht selten auch lebhaft durch einander wimmelnde Bewegung annehmen; 2. in bezug auf die Dicke der Individuen, indem dieselben bei der üppigen Ernährung im Beginn der Kultur 1,2—1,8 μ stark sind, bei fortgesetzter Vermehrung oft dünner werden bis zu 0,8 und selbst 0,6 μ Durchmesser. Übergänge der verschiedenen Dickegrade in demselben Faden sind konstatiert. Damit ist eine neue Bestätigung der von Zopf gegenüber den herrschenden Meinungen der Bakteriologen vertretenen Ansicht gegeben, dafs die morphologischen Merkmale der Spaltpilze, nach denen

man bisher Gattungen und Arten unterschied, hierzu unbrauchbar sind, vielmehr nur Entwicklungsstadien eines und desselben Pilzes darstellen können. Naturhistorisch müsste man den Bodenspaltpilz daher als Leptothrix terrigena, Bacillus terrigenus, Bacterium terrigenum bezeichnen, je nachdem er in diesem oder jenem Entwicklungszustande sich befindet. Vf. geht nun auf die chemischen Prozesse im Erdboden über, die man bisher hypothetisch der Thätigkeit von Mikroorganismen zugeschrieben hat, und zwar auf die zuerst von Schlösing und Müntz vermutete Nitrifikation von Ammoniakverbindungen. In sterilisierte Lösungen von 0,008 g Chlorammonium auf 100 ccm Wasser nebst etwas Pilznährstoff wurden die durch Reinzüchtung gewonnenen Pilzformen eingeimpft und dann nach dem Auftreten von Salpetersäure (geprüft mit Diphenylamin) und nach dem Verschwinden des Ammoniaksalzes (geprüft mittels des Nessler'schen Reagens) die Fähigkeit oder Unfähigkeit, Nitrifikation zu bewirken, ermittelt.

Die Kontrollversuche mit frischem, unsterilisiertem Boden ergaben nach vier Wochen starke Abnahme des Chlorammoniums, nach acht Wochen nur noch eine Spur, nach zehn Wochen vollständiges Verschwundensein desselben. Dagegen trat in den mit den verschiedenen Bodenpilzen besäten Lösungen in keinem Falle Nitrifikation ein. Weiter ergab sich, daſs auch der sterilisierte, ja sogar der geklärte Erdboden bei der gleichen Versuchsanstellung Ammoniaksalz in Nitrat oder Nitrit umwandelt. Es folgt daraus, daſs die im Erdboden lebenden Pilze nicht im stande sind, Ammoniaksalze zu nitrifizieren, daſs dieser Prozeſs im Boden vielmehr ein anorganischer ist, der an die Nitrifikation durch Platinmoor oder durch Ozon erinnert. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 369. 70. Berlin.)

H. Landolt, *Über die chemischen Umsetzungen im Boden unter dem Einflusse kleiner Organismen.* Der Vf. betont die chemische Seite. Er teilt die Resultate einiger Versuche betreffs der Frage mit, ob Bildung von Nitriten und Nitraten bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Alkalien auch ohne Gegenwart von Organismen stattfinden kann, wie dies nach früheren Angaben von Dumas der Fall zu sein schien. Es ergab sich, daſs bei vollständiger Sterilisierung aller Materialien niemals Salpeter entsteht. Von fein zerteilten Körpern wirkt allein das Platinschwarz nitratbildend. Ackererde verursacht im sterilisierten Zustande die Oxydation des Ammoniaks nicht, im gewöhnlichen dagegen sowohl im Dunkeln wie im Lichte. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 289. Berlin.)

Ludwig, *Über Alkoholgärung und Schleimfluſs lebender Eichbäume.* An zahlreichen Eichen um Greiz, Langenwelzendorf, Ebersdorf, Gottliebsthal, Gera, Schmölln etc., seltner an Pappeln, Birken etc., tritt eine alkoholische Gärung mit nachfolgendem Schleimflusse auf, die die Rinde und zuweilen auch das Holz vernichten und die Eichenkultur nicht unwesentlich beeinträchtigen. Der nach Bier riechende Schaum enthält der Hauptsache nach einen Fadenpilz und dessen Zergliederungsprodukte, die die Gärung einleiten und auch in gärungsfähigen Substanzen lebhafte Alkoholgärung hervorrufen, der Schleim daneben Saccharomycesformen und Leuconostoc. Diese drei Elemente: Fadenpilz, Saccharomycesform, Leuconostoc, sind allenthalben (ersteres besonders im Anfange der Gärung) an den erkrankten Bäumen vorhanden.

Der Fadenpilz zeichnet sich aus durch eine sympodiale, meist einseitige Verzweigung: die Hyphenenden verschmälern sich in ihrer Fortsetzung und werden später durch sekundäre Aussprossungen von gröſserem Durchmesser zur Seite gedrängt, letztere setzen die Hauptaxe fort.

Die ungeschlechtliche Fortpflanzung findet einmal und regelmäſsig statt durch eine basipetale Gonidienbildung (Oidiumgeneration) oder durchgehende Querzergliederung des Myceliums, dann durch innere Gemmenbildung und Bildung verdickter Zellen („Knospen" Grawitz).

Die Zergliederungsstücke rufen durch lebhafte Sprossung eine alkoholische Gärung hervor, die allem Anscheine nach später unterstützt wird durch die Saccharomycesformen. Auf die Bildung dieser Hefezellen, die wahrscheinlich gleichfalls von dem Fadenpilze abstammen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Nur sei bemerkt, daſs sie Endosporen bilden (meist vier, von denen öfter je zwei miteinander verbunden bleiben). Der Fadenpilz gehört zu den Exoasci, und zwar zur Gattung Endomyces. Vf. hat ihn *Endomyces Magnusii* benannt.

Die „bierbrauenden" Bäume ziehen zahlreiche Gäste herbei: Schmetterlinge, Hirschkäfer (die sich in optima forma bezechen), Cetonien etc. und vor allen Hornissen. (An einer Eiche, die Vf. wohl dreiſsigmal besuchte, fand er z. B. stets an dem Gärflecke zwei Hornissen saugend.) Die Verbreitung des Pilzschleimes und damit die Übertragung der Baumkrankheit geschieht durch Insekten, welche die Pilze an frischen Verletzungen der Rinde (Risse, Bohrlöcher, Astbrüche) übertragen. Letztere wuchern subkordikal weiter

und können mehrere Jahre lang an demselben Baume zerstörend wirken. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 130—31. Greiz.)

Frank Schwarz, *Über die chemische Untersuchung des Protoplasmas.* Der morphologischen Differenzierung des Protoplasmas entspricht eine chemische Differenzierung. Durch die bisherigen Untersuchungen ist dies nicht nachzuweisen, wohl aber wenn man die Methode der partiellen Lösung anwendet. Es wurden hauptsächlich jene Substanzen als Reagenzien verwendet, welche zur Unterscheidung der Eiweifsstoffe gebraucht wurden, Wasser, Neutralsalze verschiedener Konzentration. K_2HPO_4 und Na_2HPO_4 Kalkwasser, Kalilauge, Essigsäure und Salzsäure verschiedener Konzentration, ferner Pepsin und Trypsinverdauung und einige Metallsalze. Vf. geht auf die einzelnen Resultate, welche sich daraus ergeben, näher ein und bespricht noch im speziellen die Eigenschaften des Chromatins, welches sich als der relativ leichtest lösliche Körper im Kern erwies mit Ausnahme im Verhalten gegen Säuren. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 370. Breslau.)

Renk, *Vorlesungsversuche über das Verhalten des Luftstaubes.* Die feinsten, nicht mehr im Sonnenstrahle sichtbaren Stäubchen lassen sich noch nachweisen durch Vergröfserung und intensive Beleuchtung, man kann sie vergröfsern durch Überziehen mit einem Wassermantel, indem man mit Wasserdampf gesättigte Luft abkühlt, wobei sich das Wasser nur auf festen Körpern (Staub) niederschlägt. Fehlt der Staub in der Luft, so entsteht kein Nebel (in filtrierter Luft), ist Staub vorhanden, so erscheint ein deutlicher Nebel, in welchem bei guter Beleuchtung (Lichtbüschel im finsteren Zimmer) sich jedes einzelne Stäubchen noch erkennen läfst. Besonders interessant ist ein Versuch, welcher das Verhalten des Staubes in den Respirationsorganen zeigt. Inspiriert man staubfreie Luft, so erhält man auch staubfreie Exspirationsluft. Bei Inhalation staubhaltiger Luft werden auch die letzten Portionen aus der Lunge noch staubhaltig gefunden. Im geschlossenen Zimmer werden auch nach $^1/_2$ Jahre noch die unsichtbaren Stäubchen gefunden und auch noch entwicklungsfähige Pilze, jedoch viel weniger als bei Beginn des Versuches. Die Sonnenstäubchen fehlen fast vollkommen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 433—34. München.)

Kraus, *Über Stoffwechsel bei den Crassulaceen.* (Abhandl. der Naturf.-Ges. zu Halle 1886 Nr. 16; Ntf. **19.** 177—78.)

Pringsheim, *Über die neueren Versuche, die Kohlensäure aufserhalb der Pflanze durch Chlorophyll zu zerlegen.* Vf. giebt die Resultate einer Reihe von Versuchen, die er unternommen hat, um den Versuch von Regnard zu prüfen, nach welchem es gelingen soll, die Kohlensäure aufserhalb der Pflanze durch Papierstreifen, die mit einem Überzug von Chlorophyll versehen sind, zu zerlegen. Er weist nach, dafs hier ein Mifsverständnis und eine irrige Deutung der beobachteten Erscheinungen von Seiten Regnard's vorliegt. Die von Regnard bemerkte Reaktion, die er als einen Beweis der Kohlensäurezersetzung durch das Chlorophyll betrachtet, rührt nachweislich gar nicht vom Chlorophyllüberzug der Papierstreifen her und ist für die Frage nach der Chlorophyllfunktion daher ohne jede Bedeutung.

Weiter bespricht Vf. noch den sich hieran anschliefsenden, neuerdings veröffentlichten Versuch von Timiriazeff (S. 428), wonach man mittels Reduktion durch Wasserstoff in statu nascenti aus dem Chlorophyll einen Körper gewinnen soll, der unter Zerlegung von Kohlensäure wieder grün wird. Die zur Nachprüfung des Versuches nötigen genaueren Angaben stehen allerdings noch aus, und ein abschliefsendes Urteil ist daher noch nicht möglich; allein es darf schon jetzt daran erinnert werden, dafs ein ähnlicher Versuch schon von Berzelius erwähnt wird, der aber bisher noch immer keine Bestätigung erfahren hat. Ferner aber weist Vf. darauf hin, dafs, wenn die Angabe von Timiriazeff sich bestätigen sollte, und wenn etwa, wie dieser anzunehmen geneigt scheint, der Reduktionsvorgang der Kohlensäure auch innerhalb der Pflanze auf einem gleichen Vorgange beruhen sollte, dafs dann in diesem Versuche ein Beweis gegen alle bisher von Timiriazeff mit so grofser Entschiedenheit verfochtenen Ansichten liegen würde. Es wäre nämlich gerade hierdurch wieder einmal erwiesen, dafs es nicht der Chlorophyllfarbstoff ist, welcher die Kohlensäure zersetzt, sondern ein Körper, der erst bei der Reduktion der Kohlensäure zu Chlorophyll wird. Dies würde an die älteren Vorstellungen erinnern, dafs das Chlorophyll als Nebenprodukt bei der Kohlensäurezerlegung entsteht. Endlich läge in dem Versuche von Timiriazeff, immer unter der Annahme, dafs die Thatsache und ihre Deutung richtig sind, ebenfalls ein entschiedener Beweis dafür, dafs der Absorptionsstreifen des Chlorophylls im Rot zwischen B und C keine wesentliche Beziehung zur Zersetzung der Kohlensäure hat, da ja der Körper, welcher nach Timiriazeff die Kohlensäure zersetzen soll, diesen Streifen nach dessen eigener Angabe nicht besitzt, sondern ihn erst infolge der Kohlensäurezersetzung erhält.

Der Versuch von TIMIRIAZEFF würde daher seine früheren Versuche und Angaben über die Koinzidenz des Maximums der Sauerstoffabgabe mit dem Absorptionsstreifen im Rot direkt widerlegen und nur zur Stütze der Angaben von PRINGSHEIM über die Bedeutung der Absorptionsstreifen im Chlorophyll beitragen, welche TIMIRIAZEFF bisher so eifrig bekämpft hat. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 128. Berlin; Math.-Naturw. Mitt. der Berl. Akad. 1886. Heft 7. 419—30.)

7. Analytische Chemie.

H. Hager, *Zur Prüfung des Aluminiumsulfats auf Gehalt an freier Schwefelsäure und auf Aluminiumhydroxydgehalt.* Enthält das chemisch neutrale Aluminiumsulfat hydratische Alaunerde, so wird das krystallisierte Salz mit einer zweifachen Menge destilliertem Wasser keine klare, sondern eine weifslich-trübe Lösung geben, welche um so milchig-trüber erscheint, je gröfser der hydratische Alaunerdegehalt ist.

Zur Prüfung auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure läfst sich die von JORISSEN angegebene, vom Vf. modifizierte Probe mit Gurjunbalsam auf die freien Mineralsäuren im Essig anwenden. Diese Probe ist sehr scharf, und es läfst sich je nach der Intensität der blauen Farbe ein geringer oder ein starker Gehalt an freier Schwefelsäure erkennen.

Zur Ausführung dieser Probe giebt man in ein 1—1,2 cm weites Reagierglas zwei Tropfen Gurjunbalsam, dann ca. 3 ccm Essigsäure und erwärmt unter Agitation. In einem reinen Porzellanmörser hat man zuvor mehrere Krystalle des Aluminiumsulfats zu Pulver zerrieben. Von diesem Pulver setzt man nun eine Messerspitze (etwa 0,25 g) hinzu und agitiert unter schwacher Erwärmung, wenn die Essigsäure mit dem Gurjunbalsam schon erkaltet sein sollte. Bei völligem Mangel freier Schwefelsäure erfolgt während der Agitation eine weifsliche oder gelblichweifse Mischung, welche auch im Verlaufe einiger Stunden und weiterhin keine blaue Färbung annimmt. Ist in dem Aluminiumsulfat freie Schwefelsäure in Spuren vertreten, so erfolgt im Verlaufe von etwa zehn Minuten eine hellblaue, bei mehr als Spuren freier Schwefelsäure aber alsbald eine dunkelblaue Färbung.

Sollte trotz Erwärmens und Agitierens nur ein bläulicher Schimmer oder helles blasses Blau eintreten, so ist die freie Schwefelsäure in äufserst minimalen Spuren vertreten, und die medizinische Verwendung des vorliegenden Aluminiumsulfats wohl nicht zu beanstanden.

THEODOR SALZER's Notizen zur Prüfung des Aluminiumsulfats in der ph. Ztg. 1886 Nr. 53 leiteten den Vf. auf die Gurjunreaktion hin. (Pharm. C.-H. 27. 440—441.)

C. Virchow, *Mitteilung zur Frage über die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter.* (Rep. anal. Chem. 6. 489—495.)

E. Dannenberg, *Nachweis von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost.* Der Nachweis von Blut durch Häminkrystalle gelingt, wenn die Blutflecken auf rostigem Eisen sitzen, nicht, weil die Blutsubstanz infolge ihrer Verbindung mit Eisenoxyd unlöslich geworden ist. Die Untersuchung einer gröfseren Anzahl eiserner Werkzeuge (Äxte und dergl.), die dem Vf. vor einiger Zeit aufgetragen wurde, regte in ihm den Gedanken an, ob es nicht möglich sei, auf einem Umwege die Blutsubstanz vom Eisenoxyd wieder frei zu machen und doch Hämin daraus auf leichte Weise zu erhalten.

Eine Reihe von Versuchen, die indessen lange resultatlos blieben, weil er auf die Angabe bei OTTO hin, man solle verdächtige Rostflecken mit Natronlauge behandeln, glaubte, die Bluteisenverbindung sei in Alkalien löslich, — hat, wie es scheint, zum praktischen Ziele geführt.

Ausgehend von dem Gedanken, dafs die Bluteisenverbindung durch Schwefelalkalien zersetzt werden müsse, versuchte er zuerst, als Vorversuch, die Einwirkung von Schwefelammon auf Blut kennen zu lernen. Aus einer Mischung von ungefähr gleichen Volumen frischem Blut, Wasser und Schwefelammon erhielt er nach dem Verfahren von ERDMANN (OTTO, Ausmittelung der Gifte, VI. Aufl., S. 228) neben den gewöhnlichen Häminkrystallen eine Menge andere, ihm bis dahin ganz unbekannte Krystalle. Es waren sehr elegante, gestreckte, rhombische Tafeln, braun, mit einer farblos hellen Partie (oft nur einem hellen scharfbegrenzten Streifen) in der Gegend und gewöhnlich in der Richtung des grofsen Durchmessers. Oft fanden sich auch Rhomboide, oder die Spitzen waren abgestumpft, und noch mancherlei andere Formen, die aber stets die helle Partie in der Mitte zeigten (300 bis 800fache Vergröfserung).

Dieselben Krystalle erscheinen aus blutigem Rost nach dem sogleich zu beschreibenden Verfahren, und zwar mit einer Sicherheit, dafs Vf., nachdem er die Methode einmal erkannt, wohl mindestens in dreifsig Versuchen mit starken und mit schwachen (z. B.

aus einem Tropfen einer Mischung von 1 Blut mit 9 Wasser herrührenden) rostigen Blutflecken nicht ein einziges Mal vergeblich arbeitete.

Vorzubemerken ist noch, daſs, wenn ein einigermaſsen starker Blutfleck auf blankem oder doch metallreinem Eisen sitzt, meist auf die gewöhnliche Weise Häminkrystalle erhalten werden können, und lohnt es sich oft, diese einfachere Arbeit wenigstens zuvor zu versuchen. Bei deutlich vorhandenem Roste aber ist das überflüssig.

Das Verfahren ist folgendes: Man tröpfelt auf den verdächtigen Fleck zwei bis vier bis sechs Tropfen (je nach seiner Gröſse) starke Kalilauge (Liq. Kali caust. der Pharm. Germ.) und läſst etwa eine Stunde lang einwirken, kann auch, wenn das Objekt durch seine Form es gestattet, durch eine untergehaltene Spiritusflamme schwach erwärmen. Es schadet dabei nicht, wenn die Wärme fast zum Siedepunkte steigt, nur darf die Probe nicht trocken werden, wegen Gefahr des Verbrennens. Droht sie auszutrocknen, so helfe man mit einigen Tropfen Wasser. Inzwischen sucht man den Fleck durch Schaben mit einer Messerspitze oder dem scharfen Rande eines abgebrochenen Glasstäbchens zu lockern. Wenn dies möglichst erreicht ist, spült man den erhaltenen braunen Schlamm mit kräftigem Strahl der Spritzflasche (oder überträgt ihn, wenn das nicht geht, mittels eines kleinen Schwämmchens) in ein Porzellanschälchen. (An einer feststehenden gröſseren Fläche, z. B. einem Ofen, könnte man den Rostflecken mit der Spitze einer dreiseitigen Feile sorgfältig abkratzen und das Aufweichen im Schälchen vornehmen.) Man wäscht durch Dekantieren mehrmals aus, wobei man den hellroten, feinen Rostschlamm mit wegspülen kann, etwaige schwere, schwarzbraune, körnige Substanz aber sorgfältig zurückzuhalten sucht. Durch Schrägstellen des Schälchens läſst sich zuletzt das Wasser fast vollständig entfernen. Diese schwarzbraune Substanz übergieſst man nun mit einigen Tropfen Schwefelammon und sucht dessen Einwirkung durch Zerreiben mit einem kleinen Pistille und schwache Wärme zu unterstützen. Die Substanz färbt sich durch Bildung von Schwefeleisen schwarz oder schwarzgrün. Nach etwa zehn Minuten verdünnt man mit Wasser, doch nicht mehr, als gerade nötig ist, die Filtration durch ein kleinstes, genäſstes Filter zu ermöglichen.

Die Filtration geht langsam, doch geben schon die ersten wenigen Tropfen nach dem Erdmann'schen Verfahren die neuen Krystalle. Ist sehr wenig Substanz vorhanden, so wäscht man vorsichtig nach und konzentriert das Filtrat im Wasserbade. Dabei sich ausscheidender Schwefel trübt zwar das Beobachtungsfeld etwas, stört aber die Erkennung der Krystalle gar nicht. Die Entnahme aus dem Schälchen und Übertragung auf das Objektglas geht sehr bequem und reinlich mit einem an einem Ende zur Kapillare ausgezogenen Glasröhrchen.

Hinsichtlich der Ausführung des Erdmann'schen Verfahrens bemerkt Vf. noch folgendes: Man bringe auf den ausgetrockneten Rückstand des Versuchstropfens nur so viel Essigsäurehydrat, daſs dieses nicht über die Ränder des Deckgläschens hinausflieſst, erwärme langsam und entferne das Spiritusflämmchen, wenn die ersten Anzeichen beginnenden Siedens (rasches Zurückziehen der Flüssigkeit, Entwickelung kleiner Bläschen) erscheinen. Auf keinen Fall darf die Flüssigkeit ganz verdunsten.

Gelingt die Darstellung nicht gleich das erste Mal, so hat ein wiederholtes Erwärmen derselben Probe mit frisch zugesetzter Essigsäure sich bisher stets erfolglos gezeigt. Man wiederhole dann den Versuch mit neuen Tropfen der Flüssigkeit ein zweites, drittes etc. Mal, bis entweder Krystalle erscheinen, oder man die Überzeugung der Fruchtlosigkeit, also der Abwesenheit von Blut erhält.

War viel Blut vorhanden, so erscheinen die Krystalle gewöhnlich in groſser Menge, aber klein, bei wenig Blut sind sie meist sehr vereinzelt, aber gröſser. Man muſs das Objektfeld natürlich sorgfältig durchmustern. Am häufigsten pflegen sie in der Gegend des Randes des eingetrockneten Tropfens, innerhalb desselben, zu liegen, doch finden sie sich auch, besonders bei verdünnt gewesener Lösung (also wenig Blut) nahe den Rändern des Deckgläschens.

Die Krystalle sind, wie sie erscheinen, ein ebenso absoluter Beweis für Anwesenheit von Blut, wie die Häminkrystalle, und sind vielleicht noch weniger mit irgend etwas anderem zu verwechseln. Freilich finden sich neben ihnen gewöhnlich noch mancherlei andere, zu demselben Krystallsystem gehörige Formen (kurze Säulen mit hellen Längsstreifen, glashelle Tafeln mit braunem Rande oder braunen Rändern und dergl.), doch fallen jene beschriebenen rhombischen Tafeln stets in erster Linie dem Beobachter auf, und ratet Vf. dem chemischen Experten, sich nur an diese zu halten.

Die Eingangs erwähnte Darstellung aus Blut mit Schwefelammon hat Vf. noch nicht in seiner Gewalt. Die Bedingungen zur Entstehung der Krystalle scheinen da sehr eng gezogen zu sein und wurden damals ganz zufällig getroffen. Bei nachträglich angestellten, sehr zahlreichen Versuchen hat Vf. oft nur Hämin bekommen, oft aber seine Krystalle

bald vereinzelt, bald in gröſserer Menge zwischen den Häminkrystallen zerstreut, bald dann aus einem zweiten Tropfen derselben Probeflüssigkeit wieder nur Hämin.

Wer die Krystalle, um sie kennen zu lernen, bereiten will, gelangt am besten folgendermaſsen zum Ziel. Frisches Blut wird so weit mit Wasser verdünnt oder durch Ausgieſsen auf eine Glasplatte ausgetrocknetes Blut in so viel Wasser aufgelöst, daſs der Niederschlag mit Eisenchlorid nicht mehr klumpig, sondern fein schleimig und pulvrig ausfällt; dieser Niederschlag wird nicht gewaschen, sondern auf einem leinenen Läppchen ausgedrückt, dann in ein Schälchen übertragen und mit Schwefelammonium benetzt; man kann ihn aber auch mit einem Pistill durchkneten. Die auf Zusatz von so viel Wasser, daſs etwas filtriert werden kann, erhaltene Flüssigkeit liefert die Krystalle, für welche der Vf. den Namen *Hämidin* vorschlägt.

Neuere Versuche haben gezeigt, daſs die Krystalle dem rhombischen System angehören. (Pharm. C.-H. **37**. 449—452.)

J. Holterman de Rego, *Über den Nachweis der Säurefarbstoffderivate des Steinkohlenteers im Wein.* Es ist in den Laboratorien bekannt, daſs die Verfahren, welche man bis jetzt für die Nachweisung der Säurefarbstoffderivate des Steinkohlenteers im Wein angewandt hat, alle ihre Mängel haben, und aus diesem Grunde unterlieſs es wohl mancher Chemiker überhaupt, auf Säurederivate zu prüfen, und begnügte sich mit der Prüfung auf basische Farbstoffe. Hieraus erklärt es sich, daſs man vor nicht langer Zeit in einem Laboratorium Deutschlands eine Probe Wein für unverfälscht erklärte, trotzdem der Vf. sowie der Chemiker Carles in Bordeaux, darin Säurederivate mit Bestimmtheit nachgewiesen haben, und zwar hat jener sich damals des Girard'schen und eines von ihm benutzten Verfahrens bedient, freilich des Girard'schen bei den portugiesischen Weinen in anderer Form, als es Girard selbst vorschreibt.

Weil nun der portugiesische Wein wohl sehr oft nach Deutschland gelangt, denn derselbe wird von den französischen Händlern sehr gesucht, möchte Vf. hier darauf aufmerksam machen, daſs man bei den genannten Weinen das Girard'sche Verfahren recht gut gebrauchen kann, nur muſs man nicht, wie er vorschreibt, ein alkalisches Filtrat haben, sondern im Gegenteil, wie auch schon Jay gezeigt hat, darauf sehen, daſs das Filtrat deutlich sauer reagiere.[1] Freilich, das Verfahren büſst dadurch ein wenig an Empfindlichkeit ein, aber nur so erhält man zuverlässige Resultate. Vf. pflegt den Versuch in folgender Weise anzustellen:

10 ccm Wein werden mit 5 p. c. KOH versetzt, bis eben sauer, dann fügt man von dem sauer reagierenden essigsauren Quecksilberoxyd (gesättigte Lösung) hinzu, bis zur grünlichen Färbung, und filtriert. Wenn nun das Filtrat auch gelblich gefärbt ist, so verschwindet diese Färbung zum Teil auf Zusatz von HCl. — Ist aber der Wein mit einem Säurefarbstoffderivat gefärbt, so läuft das Filtrat gefärbt durch, und die Intensität der Färbung nimmt mit dem Zusatz der HCl zu. Verfährt man anders, so bekommt man stets ein stark gelb gefärbtes Filtrat, das auf Zusatz von HCl rötlich wird, was auf eine nicht vorhandene Verfälschung deuten würde.

Der Hauptmangel dieser Methode ist der, daſs sie nur für rote Farbstoffe mit Sicherheit anwendbar ist, und auch nur dann, wenn der Farbstoff in nicht zu kleiner Menge im Wein enthalten ist. Bei kleinen Mengen, sowie bei Gegenwart nicht roter Farbstoffe stört die gelbliche Farbe des Filtrates ungemein.

Vf. wandte deshalb früher, wenn er auf obigem Wege keine sicheren Resultate erlangte, folgendes Verfahren an, welches den Vorteil hat, so empfindlich zu sein, daſs man bei den stark gefärbten portugiesischen Weinen nur ca. 5 Tropfen zu nehmen hat. — Bei den meisten künstlich gefärbten Weinen aber, sowie bei den gewöhnlichen Bordeauxweinen, wird man wohl bis zu 1 ccm nehmen dürfen.

Man löst gepulvertes Mangansulfat direkt in starkem Wasserstoffhyperoxyd auf, setzt den Wein und ca. 2—3 Tropfen 10 p. c. NH_3 zu, erwärmt das Ganze in einem Reagiercylinder zum Kochen und filtriert. Man bekommt so ein ganz farbloses Filtrat, das nach Übersättigen mit HCl, bei Gegenwart von Säurefarbstoff, trotz der groſsen Verdünnung der paar Tropfen Wein, eine deutlich rötliche Färbung annimmt, und zwar dies allgemein für alle bis jetzt untersuchten roten Säurefarbstoffe. — Ebenso ist auch der Versuch für die nicht roten Säurefarbstoffe sehr geeignet. Nimmt man mehr Wein zu dem Versuch, dann ist das Filtrat nicht ganz farblos, sondern miſsfarbig, aber dafür ist der Übergang

---

[1] Nebenbei gesagt, besitzt man in Portugal Weintypen, die mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt noch viel dunkler gefärbt erscheinen, als die gewöhnlichen Bordeauxweine, und das ist wohl einer der Gründe, weshalb die Weinausfuhr nach dem Auslande immer zunimmt; sie betrug beispielsweise für Frankreich nahe an 1 Million Hektoliter in dem ersten Semester dieses Jahres.

der Farbe bei Zusatz des HCl ein höchst auffallender und läfst einen gar nicht im Zweifel. Enthält der Wein basische Farbstoffe, so läuft das Filtrat stark gefärbt durch, und insofern ist auch der Versuch für diese Basenfarbstoffe geeignet, aber für die haben wir ja andere sehr empfindliche Wege.

Der Vf. zieht jetzt diesem Verfahren ein anderes vor: Man nimmt ca. 15 ccm Wein in einem Reagiergläschen, setzt genug Bariumhyperoxyd zu und leitet einen Strom Kohlensäure während ca. fünf Minuten ein. Man bekommt so nach dem Filtrieren ein vollständig farbloses Filtrat, das bei Gegenwart von Säurefarbstoff auf Zusatz von HCl charakteristische Färbungen zeigt. — Der Versuch ist sehr empfindlich und auch für nicht rote Farbstoffe sehr geeignet, nur mufs man den richtigen Punkt beim Aufhören mit dem Einleiten der CO_2 treffen, was nach einiger Übung sehr gut gelingt, denn das Gemisch wird immer heller und wird schliefslich ganz hell gelb, wobei man ungefähr bei der Schokoladenfärbung aufzuhören hat. — Hat man sehr viel Bariumhyperoxyd zu dem Versuch genommen, dann erreicht man den Punkt schon nach ca. drei Minuten. (Bei Gegenwart von sehr viel künstlichem Farbstoff mufs man aber das Filtrat nicht ganz farblos werden lassen.)

Was die Versuche betrifft, die Cazeneuve (S. 101. 172) neuerdings empfohlen hat, so kann Vf. bestätigen, dafs derjenige mit dem Bleihyperoxyd durchaus empfehlenswert ist, besonders wenn dasselbe im aufgeschlämmten Zustande aufbewahrt wird. Für Bordeauxrot ist dieser Versuch äufserst empfindlich. Dagegen entfärbt das Mangansuperoxyd, so angewandt, wie er es vorschreibt, die portugiesischen Weine nicht, auch nach vielen Tagen nicht. (Rep. anal. Chem. **6**. 501—505. Lissabon.)

Hermann Dieudonné, *Neue Gerbstoffbestimmungsmethode.* Das zu untersuchende Gerbmaterial wird fein gemahlen, viermal ausgekocht und ausgeprefst, auf ein halbes Liter gebracht und das spezifische Gewicht mit einer Beaumé-Spindel bestimmt, welche 1^0 in 100 Teile geteilt zeigt; hierauf wird eine bestimmte Menge der Lösung mit Hautpulver geschüttelt und in der so von der Gerbsäure befreiten Lösung abermals das spezifische Gewicht ermittelt. Die hierzu erforderliche Beaumé-Spindel ist vom Optiker E. Rexinger in Laibach ausgeführt. Nachstehende Tabelle zeigt die Gradation von 0,1 bis 10 g Tannin in $^1/_2$ Liter Wasser.

Tannin g	Zentigrade Beaumé	Tannin g	Zentigrade B.	Tannin g	Zentigrade B.	Tannin g	Zentigrade B.
0,1	$1^1/_2$	2,6	31	5,1	56	7,6	81
0,2	3	2,7	32	5,2	57	7,7	82
0,3	$4^1/_2$	2,8	33	5,3	58	7,8	83
0,4	6	2,9	34	5,4	59	7,9	84
0,5	$7^1/_2$	3,0	35	5,5	60	8,0	85
0,6	9	3,1	36	5,6	61	8,1	86
0,7	$10^1/_2$	3.2	37	5,7	62	8,2	87
0,8	$11^1/_2$	3,3	38	5,8	63	8,3	88
0,9	$12^1/_8$	3,4	39	5,9	64	8,4	89
1,0	$13^1/_2$	3,5	40	6,0	65	8,5	90
1,1	15	3,6	41	6,1	66	8,6	91
1,2	16	3,7	42	6,2	67	8,7	92
1,3	17	3,8	43	6,3	68	8,8	93
1,4	18	3,9	44	6,4	69	8,9	94
1,5	$19^1/_2$	4,0	45	6,5	70	9,0	95
1,6	$20^1/_2$	4,1	46	6,6	71	9,1	96
1,7	$21^1/_2$	4,2	47	6,7	72	9,2	97
1,8	$22^1/_2$	4,3	48	6,8	73	9,3	98
1,9	$23^1/_2$	4,4	49	6,9	74	9,4	99
2,0	25	4,5	50	7,0	75	9,5	100
2,1	26	4,6	51	7,1	76	9,6	101
2,2	27	4,7	52	7,2	77	9,7	102
2,3	28	4,8	53	7,3	78	9,8	103
2,4	29	4,9	54	7,4	79	9,9	104
2,5	30	5,0	55	7,5	80	10,0	105

Die Normaltemperatur von 22^0 C ist sehr bequem. Ein Hindernis bildet scheinbar die Kapillarität des Wassers, indem sich das adhärierende Wasser am Zeigerröhrchen

des Aräometers unsicher über 2—3° erhebt; diesem Übelstand wird abgeholfen, indem man das Röhrchen mit fettem Öl einreibt und dann wieder gut abwischt; obgleich noch immer eine Erhebung des Wassers über das Niveau sich bemerkbar macht, erscheint die Wassergrenze doch scharf gezeichnet.

Betreffs der bei der vereinbarten LÖWENTHAL'schen Methode vorgeschriebenen Behandlung des Hautpulvers, nämlich dafs dasselbe ausgewaschen und ausgeprefst werde, ist zu bemerken, dafs die in dem Hautpulver zurückgebliebenen Wassermengen zu beträchtlichen Ungenauigkeiten führen können. Um ein Hautpulver auf seine Reinheit zu prüfen, genügt es, von zwei gleichen Mengen desselben die eine sorgfältig zu waschen und zu pressen und dann beide Partien, die trockene und die gewaschene, je in eine gleiche Menge konzentrierter, überschüssiger Gerbstofflösung zu bringen und der Lösung, welche das trockene Pulver enthält, die Gewichtsmenge Wasser zuzusetzen, die in dem gewaschenen Pulver zurückgeblieben war. Nach eintägigem Stehen unter Schütteln, Abpressen und Abfiltrieren müssen beide Lösungen die gleichen Grade zeigen. Man verwende nur trockenes Hautpulver, und kann das Präparat der k. k. Versuchsstation für Lederindustrie in Wien als durchaus zweckentsprechend empfohlen werden.

Die Untersuchung ist ganz identisch bei Extrakten. (Chem. Ztg. 1886. 1067; Rep. anal. Chem. **6**. 508—510.)

H. W. Wiley, *Über die Bestimmung von Essigsäure in Flüssigkeiten, welche organische Stoffe enthalten, mittels der Destillation.* Vf. hatte Gelegenheit, einige Proben von Kumis zu untersuchen, und begegnete bei der Bestimmung der Essigsäure darin Schwierigkeiten. Nach einigen Versuchen kam er zu folgendem (eigentlich empirischem) Verfahren: Die Probe von saurer Milch wird mit einem gleichen Volum von Alkohol gemischt, filtriert und im Filtrat die gesamte Säure durch $^1/_5$ Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Die gefundene Quantität Säure entspricht 95 p. c. des vorhandenen Gehaltes (5 p. c. werden nach den Versuchen vom Kaseïnniederschlage zurückgehalten). Dann wird eine zweite Probe der sauren Milch, und zwar 100 ccm nach Verdünnung mit Wasser auf 130 ccm destilliert, bis 100 ccm übergegangen sind. Die Essigsäure wird im Destillat entweder mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{10}$ Normalalkali bestimmt. Wenn weniger als 12 ccm $^1/_{100}$ Normalalkali erforderlich sind, um die Säure im Destillat zu neutralisieren, so kann angenommen werden, dafs nicht mehr als 10 p. c. von der vorhandenen Essigsäure überdestilliert sind. Von der Gesamtsäure, welche wie oben angegeben bestimmt wurde, mufs erst die entsprechende Menge mechanisch mit übergerissener Milchsäure abgezogen werden. Wenn 0,3 p. c. Milchsäure zugegen sind, so genügt es, 6 ccm $^1/_{100}$ Normalalkali von der gebrauchten Gesamtalkalimenge abzuziehen. Bei einem Gebrauch von 40 ccm $^1/_{100}$ Normalnatronlauge dürfte die entsprechende Menge der überdestillierten Essigsäure auf 18 p. c., bei 70 ccm auf 23 p. c., bei 110 ccm auf 27 p. c. und bei 200 ccm auf 31 p. c. angenommen werden. Für dazwischen liegende Quantitäten läfst sich der Prozentgehalt durch eine Proportion berechnen. (Amer. Chem. Journ. **7**. 417—424; Chem. N. **54**. 34—36.)

A. Stutzer und **O. Reitmair**, *Bestimmung des Fuselöls im Kapillarimeter.* (Rep. anal. Chem. **6**. 385—90.)

Fr. Bärtling, *Über die neue Methode der Milchanalyse von Matthews A. Adams, nach vergleichenden Untersuchungen.* ADAMS schlug vor (Rep. anal. Chem. **5**. 131), eine vollkommene Entfettung der Trockensubstanz einer Milch durch Aufsaugen einer gewogenen Menge Milch mittels gleichfalls gewogenem Papierfilter, Trocknen und Ausziehen mit Äther zu erreichen. Das Fett wird im Extrakt bestimmt. Nach Wiederwägung des extrahierten Papiers erhält man den Trockenrückstand und durch Addition der gefundenen Fettmenge zugleich die Zahl für den Gesamttrockenrückstand.

Der Vf. hat auf Veranlassung von SKALWEIT über die Ausbeute dieser Methode eine vergleichende Untersuchung angestellt, indem er die Resultate derselben mit den Angaben der gewichtsanalytischen, der aräometrischen Methode und des Laktobutyrometers verglich.

Auf Grund dieser Resultate spricht er sich über die Vorteile der ADAMS'schen Methode wie folgt aus:

1. Durch Verwendung der Papierspirale zum Aufsaugen der Milch wird die letztere zu denkbar feinster Verteilung gebracht und der Analytiker so in den Stand gesetzt, a) die vollständige Entfettung des Trockenrückstandes durch das Extraktionsmittel leicht und sicher zu bewerkstelligen, b) ebenso leicht und sicher die vollständige Austreibung der letzten Spur Wasser aus dem entfetteten Trockenrückstand zu bewirken.

2. Von nicht geringem Werte ist es, dafs eine grofse Anzahl von Analysen zu gleicher Zeit angesetzt werden können; die getränkten Spiralen können nach dem Trocknen zu beliebig passender Zeit extrahiert und gewogen werden.

3. Die Methode ist bei sauer gewordener Milch nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak gleich gut anwendbar wie bei frischer Milch.

4. Hinsichtlich der Zeit, Kosten und persönlicher Aufmerksamkeit kann keine Methode schneller, billiger und leichter ausgeführt werden. Es ist kein besonderer Apparat noch sonst außergewöhnliches Material erforderlich, außer dem Papier von der angegebenen Beschaffenheit.

Wenn man in Betracht zieht, daß keiner der älteren Prozesse gestattet, alles Fett auszuziehen, und die ADAMS'sche Methode bei beträchtlich größerer Ausbeute an Fett (etwa 0,3 p. c. mehr als den gewöhnlichen Methoden zufolge) sehr gute, vergleichbare Resultate ergiebt, so ist zu erwarten, daß bald noch weitere vergleichende Untersuchungen angestellt werden. (Rep. anal. Chem. **6**. 414—15.)

H. Hoffmeister, *Über die Rohfaserbestimmung und das Holzgummi.* (L. Vers.-Stat. **33**. 153—59.)

H. Weiske, *Zur quantitativen Trennung des Eiweifs von den Peptonen.* (L. Vers.-Stat. **33**. 147—52.)

J. Bellier, *Bestimmung des Sulfofuchsins, des Bordeauxrots und des löslichen Rots in den Weinen.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **14**. 7—14.)

Kleine Mitteilungen.

Regenerierung von Manganoxyd und Mangansulfat bei der Chlorfabrikation, von JAMES MACTEAR. Die Lösung von Mangansulfat wird mit einer diesem Salze und etwa vorhandener freier Schwefelsäure äquivalenten Menge Magnesiumchlorid vermischt. Die Mischung wird bei Luftabschluß verdampft. Bei weiterem Erhitzen entweichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, während Manganoxyd und Magnesiumsulfat zurückbleiben. Letzteres wird in Wasser gelöst. Das Manganoxyd wird für die Chlordarstellung höher oxydiert. (E. P.; Chem. Ind. **9**. 77.)

Über den Kefir, dessen Bereitung und Zusammensetzung, von J. BIEL (vergl. S. 407). Während der Kumys bis jetzt ausschließlich in eigenen Anstalten in Rußland, bei Wien, bei Wiesbaden und bei London angefertigt wird, welche durch ihre Lage in unmittelbarer Nähe oder inmitten ausgedehnter Weiden die Möglichkeit bieten, einerseits den milchgebenden Stuten ausreichende Bewegung im Freien zu gestatten, und andererseits das vier- bis fünfmal am Tage nötige Melken durch das Personal vornehmen zu lassen, kann der Kefir mit Leichtigkeit in jedem Haushalte angefertigt werden, sobald man einmal im Besitze des nötigen Fermentes ist. Die Fähigkeit des Kefirpilzes, seine gärungserregenden Eigenschaften auch in getrocknetem Zustande einige Zeit, wahrscheinlich 5—6 Monate, zu bewahren, gestattet es, denselben durch die ganze zivilisierte Welt zu verbreiten, wie denn auch in der That der Kefir in Nordamerika sich eines gewissen Rufes erfreut.

Für die Anfertigung hat sich folgende Methode als praktisch erwiesen. Es ist dieselbe, nach der Vf. selbst das zu seinen Untersuchungen nötige Material gewonnen hat.

Die gelblichen bis grünlichen Kefirpilze von eigentümlichem, entfernt an Käse und ranzige Butter erinnerndem Geruche werden, nachdem sie drei Stunden in lauwarmem Wasser gelegen und sehr bedeutend aufgequollen sind, noch einigemal auf einem nicht zu weitmaschigen Siebe mit Wasser abgespült, hierauf in lauwarme Milch gelegt, letztere alle Tage durch das Sieb abgegossen und wieder durch frische Milch ersetzt. Nachdem dieses Verfahren ungefähr eine Woche fortgesetzt ist, fängt die bis dahin schlummernde Lebenskraft der Pilze an, sich bemerklich zu machen. Von den Pilzen, welche bis dahin ruhig am Boden des Gefäßes lagen, fangen zuerst einige, dann mehrere und schließlich alle an, sich in der Milch zu heben, langsam an die Oberfläche zu steigen und sich dort anzusammeln. Zu gleicher Zeit verschwindet der unangenehme, käsige Geruch, sowie das dunkle Aussehen der Pilze. Sie sind jetzt blaß gelblich und riechen nur noch schwach, nicht unangenehm, etwa wie frische saure Milch.

So vorbereitet dienen die Pilze jetzt zur Anfertigung von Kefir. Man nimmt ein Bierglas voll aufgequollener, in Thätigkeit befindlicher Pilze und übergießt sie in einem mehr hohen als breiten Gefäße mit drei Biergläsern voll frischer oder gekochter, aber bereits abgekühlter Milch. Gekochte Milch ist besonders im Sommer vorzuziehen, weil sie weniger der Säuerung unterliegt. Das Gefäß wird jetzt 12 Stunden an einem nicht über 12—14° R. warmen Orte mit Gaze bedeckt, stehen gelassen, muß jedoch alle Stunden bewegt werden, einesteils, damit die an die Oberfläche gestiegenen Pilze wieder zu Boden sinken, andererseits, um etwa entstandene Caseïnklümpchen wieder zu verteilen. Nach 12 Stunden wird der Inhalt des Gefäßes durch ein Sieb

gegossen, die hierauf zurückbleibenden Pilze gründlich gewaschen und aufs neue mit der gleichen Menge Milch übergossen, welche Manipulation von jetzt an täglich wiederholt wird.

Die von den Pilzen abgegossene, in Gärung befindliche Milch wird jetzt mit ihrem gleichen Volum roher oder gekochter und abgekühlter Milch vermischt, auf Champagnerflaschen gefüllt, verkorkt, zugebunden und unter ein- bis zweistündigem Umschütteln bei einer Temperatur von 10—12° R. der Nachgärung überlassen, worauf sie nach 24 Stunden (schwacher Kefir), nach zwei Tagen (mittelstarker Kefir) oder nach drei Tagen als starker Kefir getrunken wird.

Jede Woche einmal müssen die Pilze nach dem Abwaschen mit einer einprozentigen Sodalösung übergossen und ca. zwei Stunden unter mehrmaligem Umrühren damit in Berührung gelassen werden, ehe sie auf's neue zur Bereitung dienen.

Finden sich nach einiger Zeit unter den Pilzen kranke vor, welche halb durchsichtig, blasig aufgetrieben und beim Drücken mit den Fingern nicht prall und derb anzufühlen, sondern schleimig sind, so müssen dieselben ausgesucht und entfernt werden. Eine Salicylsäurelösung von 0,2 g auf 1000 Wasser 24 Stunden mit den kranken Pilzen in Berührung gebracht, vernichtet die schleimige Gärung und stellt die reine Alkoholgärung wieder her.

Guter Kefir muſs wie Lagerbier schäumen und darf nicht saurer sein, als frische Milch. 10 ccm des durch Flieſspapier filtrierten Kefirs müssen nach Zusatz von 12 ccm Zehntelnormalsodalösung (entsprechend 0,0636 wasserfreier Soda) rotes Lackmuspapier noch bläuen. Der Säuregehalt darf also 1 p. c. nicht überschreiten. Irgend welche Klümpchen von Caseïn dürfen im Getränke nicht sichtbar oder auf der Zunge nicht fühlbar sein, sondern das Caseïn muſs emulsionsartig vollkommen im Serum verteilt sein. Ferner darf sich guter Kefir nicht leicht in eine klare und eine undurchsichtige Schicht teilen, sondern muſs nach ruhigem Stehen während mindestens zweier Stunden noch gleichmäſsig gemischt erscheinen. Die Konsistenz sei in den ersten Tagen die eines guten Rahms, erst später fängt der Kefir an, dünnflüssiger zu werden.

Ein Kefir von diesen Eigenschaften wird Monate lang ohne die mindesten gastrischen Beschwerden und ohne den geringsten Widerwillen getrunken werden. Der Hauptpunkt bei Bereitung des Kefirs ist, die Gärung so zu regeln, daſs nicht die Säurebildung, sondern die Alkohol- und Kohlensäuregärung vorherrscht.

Es ist deshalb durchaus zu verwerfen, die Flaschen, wie Franz Kogelmann in Graz in der deutschen medizinischen Zeitung empfiehlt, täglich zweimal zu öffnen, die Kohlensäure entweichen zu lassen und die Flaschen in eine möglichst horizontale Lage zu bringen, damit die Kohlensäure austreten und Luft in die Flaschen eintreten kann.

Hierdurch wird nur die saure Gärung, nicht aber die Alkoholgärung befördert. Es ist bekannt, daſs der Verlauf der Essig- und Buttersäuregärung durchaus von der Gegenwart des Sauerstoffes abhängig ist. Ebenso hat Ch. Richet bei seinen Untersuchungen über Milchsäuregärung gefunden, daſs die Zufuhr von Sauerstoff die Milchsäuregärung befördert. Will man aber ein wohlschmeckendes Getränk erhalten, das längere Zeit getrunken werden kann, so darf die Säuremenge 0,9 bis 1 p. c. nicht übersteigen. Die Zahlen, die Ssadowenj angiebt (s. Tab. 2), nämlich 1,3 bis 1, 5 p. c. sind entschieden zu hoch und dürfen in einem guten Getränke nicht vorkommen.

Dasselbe Verhältnis ist auch bei Kumys vorhanden, wie aus des Vf's. früheren und Stange's Untersuchungen hervorgeht. Durch Sauerstoffzutritt wird aber nicht nur Milchsäuregärung befördert, sondern auch Essig- und Buttersäuregärung angeregt, welche unter allen Umständen zu vermeiden sind. Vf. hat sich wiederholt in Privatkreisen überzeugt, daſs in Unkenntnis dieser Verhältnisse von manchem Patienten ein scheuſsliches Gebräu erzeugt und in gutem Glauben hinabgewürgt wird. Kein Wunder, wenn der Kefir dadurch selbst bei manchen Ärzten diskreditiert wird. Stellt sich aber auf diese Weise oder durch Unreinlichkeit in der Behandlung der Pilze und Ansatzgefäſse Buttersäuregärung ein, und das Getränk nimmt einen scharf sauren Geschmack an und erzeugt beim Trinken Kratzen im Halse, so ist es am besten, so degenerierte Pilze wegzuwerfen.

Sollen die Pilze nicht mehr zur Darstellung von Kefir verwandt werden, so kann man sie für späteren Gebrauch aufbewahren, indem man sie, gut abgewaschen, auf Papier an einem luftigen, staubfreien Orte vollkommen trocken werden läſst. Das Trocknen unter einer Glasglocke, wie es vor kurzem in einigen Journalen empfohlen wurde, ist unzweckmäſsig, da die Pilze dann sofort schimmeln.

Die leichtere Verdaulichkeit des Kefirs gegenüber der Kuhmilch ist hauptsächlich, neben seinem reichlichen Gehalte an Kohlensäure und ca. $1^1/_2$ bis 2 p. c. Alkohol, in der veränderten Beschaffenheit des Caseïns begründet.

Dasselbe ist aus seiner natürlichen Verbindung mit Kalk in Freiheit gesetzt und hat die Eigenschaft, mit Magensaft zu gerinnen, verloren. Nach übereinstimmenden Untersuchungen von Uffelmann, von Reichmann und von K. Bikfalvi gerinnt die Milch im Magen schon fünf Minuten nach dem Genusse. Die verdauende Kraft des Magensaftes muſs diese Caseïnklumpen erst wieder flüssig machen, unter Trennung des Caseïns von dem Kalk. Es ist also im Kefir

bereits eine Arbeit geleistet. welche manchem schwachen Magen den zähen Massen der frisch geronnenen Milch gegenüber oft recht schwer wird.

Vf. fand im Kumys:

In 100 Teilen:	Nicht aus derselben Milch			Aus ein und derselben Milch		
	eintägig	zweitägig	dreitägig	eintägig	zweitägig	dreitägig
Milchsäure . .	0,6075	0,700	0,800	0,7425	0,810	0,900
Milchzucker . .	0,9075	0,825	0,756	0,043	0,000	0,000
Caseïn . . .	0,940	0,860	0,688	0,9575	0,859	0,7715
Albumin . . .	0,512	0,506	0,5225	0,3885	0,3880	0,3900
Acidalbumin . .	0,076	0,108	0,1685	0,1175	0,1225	0,1400
Hemialbumose . .	0,4202	0,490	0,426	0,4595	0,4220	0,4180
Pepton . . .	0,0878	0,105	0,130	0,0670	0,1130	0,1510
Von 100 Teilen Eiweifsstoffen waren vorhanden als:						
Caseïn . . .	46,17	41,57	35,56	48,11	45,1	41,2
Albumin . . .	25,14	24,45	27,0	19,52	20,37	20,9
Acidalbumin . .	3,73	5,22	8,7	5,90	6,43	7,48
Hemialbumose . .	20,64	23,69	22,01	23,09	22,17	22,36
Pepton . . .	4,31	5,07	6,72	3,37	5,93	8,07

In 100 Teilen Kefir dagegen waren enthalten:

	Aus einer Anstalt entnommen			Selbst angefertigt				
				Aus roher Milch			Aus gekochter Milch	
	eintägig	zweitägig	dreitägig	eintägig	zweitägig	dreitägig	5 T. alt	9 T. alt
Milchsäure	0,540	0,5625	0,6525	nicht bestimmt		0,702	0,731	0,855
Milchzucker	3,75	3,22	3,094	nicht bestimmt		2,75	2,545	2,40
Caseïn	3,340	2,8725	2,9975	2,627	2,170	2,308	2,760	2,360
Albumin	0,115	0,030	0,000	0,216	0,195	0,210	0,000	0,000
Acidalbumin	0,095	0,1075	0,2500	0,218	0,297	0,213	0,217	0,318
Hemialbumose	0,190	0,2815	0,4085	0,252	0,2538	0,252	0,162	0,320
Pepton	0,035	0,046	0,0815	0,0135	Spur	Spur	Spur	0,056
Von 100 Teilen Eiweifsstoffen waren vorhanden als:								
Caseïn	88,47	86,07	80,20	79,29	74,42	77,37	87,92	78,72
Albumin	3,05	0,90	0,00	6,52	6,68	7,04	0,00	0,00
Acidalbumin	2,52	3,22	6,69	6,58	10,19	7,14	6,91	10,61
Hemialbumose	5,03	8,43	10,93	7,21	8,70	8,45	5,16	8,87
Pepton	0,93	1,38	2,18	0,40	—	—	—	1,80

Fernere Resultate der vorliegenden Untersuchungen sind folgende:

1. Das Caseïn findet sich im Kumys und im Kefir nicht ausschliefslich suspendiert, sondern auch in gelöster Form vor und mufs aus dem Filtrate durch Abdampfen ausgeschieden werden.
2. Die absolute Menge des vorhandenen Caseïns verkleinert sich während der Gärung.
3. Die Menge des Acidalbumins vergröfsert sich nach Mafsgabe der vorhandenen Milch-Säure.
4. Die im von Caseïn befreiten Filtrat nach Neutralisation und Aufkochen noch vorhandenen Eiweifskörper sind Hemialbumose und Pepton.
5. Die einzige Methode, das Pepton im Kumys und Kefir von den übrigen Eiweifskörpern zu trennen, ist die Methode mit essigsaurem Eisenoxyd.
6. Sowohl im Kumys als im Kefir sind dieselben Eiweifskörper vorhanden, jedoch in ganz verschiedenen Verhältnissen zu einander.

Die quantitative Untersuchung wurde von dem Vf. stets in drei gesonderten Partien vorgenommen.

a. 100 g Kefir wurden mit 10 ccm gesättigter Natronacetatlösung und 5 ccm Eisenchloridlösung von 1,30 spez. Gewicht vermischt, neutralisiert und aufgekocht. Nach dem Erkalten wird das Volum der Flüssigkeit gemessen, resp. abgerundet, filtriert und von dem Filtrate ein abgemessenes Volum mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag dient zur Bestimmung des Peptons, das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung zur Bestimmung des Milchzuckers mit Fehling'scher Lösung.

b. 20 g Kefir werden mit Wasser verdünnt, filtriert, gut ausgewaschen und im Filtrate unter Zusatz von Phenolphtaleïn die Milchsäure mittels titrierter Zehntelnatronlösung bestimmt.

c. 20 g Kefir mit 100 ccm p. m. Essigsäure verdünnt, das Gemisch filtriert, der Niederschlag mit 1 p. m. Essigsäure kalt und warm ausgewaschen, mit Alkohol, dann sieben- bis achtmal mit Äther ausgewaschen, bis letzterer auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterläfst, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit Sodalösung bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, zum Sieden erhitzt, das Albumin abfiltriert, heifs gewaschen, entfettet, getrocknet, gewogen. Das Filtrat wird weiter mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, abermals erhitzt, das Acidalbumin abfiltriert, heifs gewaschen, getrocknet, gewogen und verascht. Das Filtrat wird wiederum schwach angesäuert, auf 20 ccm abgedampft, das ausgeschiedene Caseïn auf gewogenem Filter gesammelt, im Filtrat nach Zusatz von $^1/_{10}$ Volum 20-prozentiger Chlornatriumlösung die noch vorhandenen Eiweifsstoffe durch 4-prozentige Tanninlösung gefällt unter Berücksichtigung der bei Hemialbumose angegebenen Kautelen. Von der durch Tanninbestimmung erhaltenen Zahl wird die früher gefundene Peptonmenge subtrahiert und so der Gehalt an Hemialbumose gefunden. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25.** 267—78.)

Verfahren zum Leimen von Papier, von Ad. Leonhardt. Nach diesem Verfahren erfolgt die Leimung des Papierstoffes durch Fällung des tierischen Leimes, resp. der Harzseife durch einen Gerbstoff (statt wie bisher durch Thonerde). Man setzt dem Ganzstoffe im Holländer auf je 100 kg Stoff etwa 12 l Gerbstoff haltige Flüssigkeit zu, welche 6,5 p. c. Tannin entspricht, und giefst unter stetem Umrühren auf je 100 kg Stickstoff 24 l neutrale, klare Harzseifenlösung von 20 p. c. Gehalt an Harzseife nach. Man kann die Zusätze auch umgekehrt erfolgen lassen, wie auch die Mengenverhältnisse je nach der gewünschten Leimung abgeändert werden können. In der Patentschrift sind auch noch die Verfahren näher angegeben bei Leimung von Sulfitstoff, Holzstoff und mit tierischem Leim. (D. P.; Pol. J. **261.** 493.)

Inhalt: Bärtling, Fr., Milchanalyse 844. — Bellier, J., Bestimmung des Sulfofuchsins im Weine 845. — Berthelot, Über die Zucker 835. — Biel, J., Kefir 845. — Dannenberg, E., Nachweis von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost 840. — Ditzler, Fr., Verhalten des Morphins gegen Kaliumchromate 836. — Dieudonné, H., Gerbstoffbestimmung 843. — de Forcrand, Natriumglycerinat 838. — Frank, Lebende Organismen im Boden 837; Mikroorganismen 837. — Gladstone, J. H., Ätherische Öle 837. — Hager, H., Prüfung des Aluminiumsulfates 840. — Hoffmeister, W., Rohfaserbestimmung 845. — Jellinek, G., Das Claus'sche Dichinolin 836. — Kraus, Stoffwechsel bei den Crassulaceen 839. — Landolt, H., Chemische Umsetzungen im Boden 838. — Leonhardt, Ad., Leimen von Papier 848. — Ludwig, Alkoholgärung und Schleimflufs lebender Eichbäume 838. — Mactear, Regenerierung von Manganoxyd 845. — Marpmann, G., Schwarze Pilzwucherungen auf offizinellen Flüssigk. und eine neue Hefespezies 837. — Michaud, G., Cyklamose 836. — Pringsheim, Zerlegung der Kohlensäure durch Chlorophyll 839. — Ramsay, W., u. S. Young, Dampfdichte des Chloralalkoholates 835. — Rego, J. H. de, Nachweis der Säurefarbstoffderivate des Steinkohlenteers im Wein 842. — Renk, Verh. des Luftstaubes 839. — Schwarz, Fr., Protoplasma 839. — Stöhr, C., Coniin 836. — Stutzer, A., und O. Reitmair, Fuselbestimm. im Trinkbranntwein im Kapillarimeter 844. — Virchow, C., Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter 840. — Watts, Fr., Öl der Limonienblätter 837. — Weiske, H., Trennung des Eiweifs von Peptonen 845. — Wiley, H. W., Bestimmung von Essigsäure 844.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 46. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Novemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1-2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

T. Sterry Hunt, *Das Volumgesetz in der Chemie.* (Chem. N. **54.** 206—7.)

W. W. J. Nicol, *Über Krystallwasser in Lösung.* (Chem. N. **54.** 191—93. Okt.)

W. W. J. Nicol, *Über Krystallwasser.* (Journ. Chem. Soc. **49.** 690—92. August; C.-Bl. 1886. 609.)

W. Spring, *Reaktion von Bariumcarbonat auf Natriumsulfat unter Druck.* Im vor. Jahre hat der Vf. Untersuchungen veröffentlicht über die Einwirkung von Bariumsulfat auf Natriumcarbonat unter einem Drucke von mehreren Tausend Atmosphären (**85.** 897). Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem umgekehrten Phänomen. Das Natriumsulfat war durch Schmelzen vollständig vom Wasser befreit, dann gepulvert und noch mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt worden. Das Bariumcarbonat hatte man durch Fällung erhalten und ebenfalls mit großer Sorgfalt getrocknet. Beide wurden im Verhältnisse von $1 BaCO_3 : 3 Na_2SO_4$ gemischt.

1. *Einfluſs des Druckes allein.* Nachdem man einen Druck von etwa 6000 Atm. einige Augenblicke darauf hatte einwirken lassen, so fand sich, daſs 59,16 p. c. des Bariumcarbonates in Bariumsulfat umgewandelt worden waren. Diese Umwandlung ist indessen nicht allein eine Wirkung des Druckes, denn das trockne Gemenge gab schon nach dem Mischen und vor der Anwendung des Druckes 49,79 p. c. Bariumsulfat. Als ferner das gleiche Gewicht Bariumcarbonat mit einer Natriumsulfatlösung von gleichem Gehalte, wie er bei der Analyse in Anwendung gebracht war, behandelt wurde, erhielt man 40,29 p. c. Bariumsulfat. Trägt man diesen Umständen Rechnung, so darf man annehmen, daſs durch einfaches Schütteln von trocknem Bariumcarbonat mit Natriumsulfat 49,79—40,29 = 9,5 p. c. Bariumsulfat gebildet werden. Der Druck bewirkt dann dazu noch die Bildung von 59,16—49,79 = 9,37 p. c.

2. *Einwirkung des Druckes und der Zeit.* Überläſst man die Cylinder, die durch drei oder sechs aufeinander folgende Kompressionen erhalten wurden, sich selbst, so nimmt die Menge des Sulfates in einem gewissen Verhältnisse zu bis zu einer gewissen Grenze.

	0 Tag	7 Tage	14 Tage
Keine Kompression . . .	49,79	48,95	49,47
Eine Kompression . . .	59,16	63,91	64,66
Drei Kompressionen . .	69,25	74,98	77,38
Sechs Kompressionen . .	73,31	80,68	80,31.

3. *Einfluſs des Druckes und der Temperatur.* Stücke von Preſscylindern, welche die in der letzten Rubrik der obigen Tabelle verzeichneten Resultate ergeben hatten, wurden sechs Stunden lang auf 160° erhitzt. Der nur einmal komprimierte Cylinder gab nur 34,66 p. c. Bariumsulfat, der sechsmal komprimierte Cylinder 46,38 p. c. Wenn man bedenkt, daſs ohne jeden Druck ein trocknes Gemenge durch bloſses Mischen schon mehr

als 40 p. c. Bariumsulfat giebt, so mufs man schliefsen, dafs die Wärme die Wirkung des Druckes wieder aufgehoben hat. Der Sinn, in welchem die Reaktion verläuft, scheint also von der Temperatur abzuhängen. Es ist übrigens bekannt, dafs durch Schmelzen von Bariumsulfat und Natriumcarbonat nach gleichem Molekulargewichte zwei Drittel des Sulfates in das Carbonat übergehen. (Bull. Paris **46.** 299—302. 20. Sept.)

Georges Lemoire, *Chemisch-dynamische Studien über die Reaktion der Ferrisalze und der Oxalsäure in der Wärme.* (Bull. Paris **46.** 289—94; Société Chim. [20.*] Sept. Paris).

Ch. Blarez, *Sättigung von normaler Arsensäure durch Kalk- und Strontianwasser.* Der Vf. hat die Wärmemengen bestimmt, welche beim Sättigen einer verdünnten Lösung von Arsensäure durch die genannten Wässer entwickelt werden. Die Verdünnung war eine derartige, dafs 1 Äq. des dabei gebildeten Salzes in mindestens 50 l Wasser gelöst, resp. verteilt war.

Mit 1 Mol. Säure und 1 Äq. Kalk wurden 14,5, und mit 1 Äq. Strontium 14,17 Cal. entwickelt. Diese partielle Sättigung wurde sehr genau durch den Farbenübergang von Kochenille, weniger gut durch den von Helianthin (Methylorange) angezeigt.

Mit 1 Mol. Säure und 2 Äq. Kalk erhielt man 27,0, und mit 2 Äq. Strontian 26,5 Cal. Diese zweite partielle Sättigung erkennt man noch ziemlich genau mit Phenolphtaleïn.

Mit 1 Mol. Säure und 3 Äq. Kalk wurden 29,52 (1 Äq. Salz in 60 l), und mit 3 Äq. Strontian 30,38 Cal. (1 Äq. in 50 l) entwickelt. Das gefällte Arseniat besitzt eine etwas wechselnde Zusammensetzung, welche indessen dem dreibasischen Arseniat (2,90 Äq. bis 2,98 Äq. Base auf 1 Mol. Säure) nahe kommt.

Mit 1 Mol. Säure und 4 Äq. Kalk erhielt man 29,80 Cal. (1 Äq. in 80 l), und mit 4 Äq. Strontian 31,41 Cal (1 Äq. in 50 l). Das dabei gebildete Arseniat ist schwach basisch; durch succesives Auswaschen erlangt es rasch die normale Zusammensetzung.

Mit 1 Mol. Säure und 5 Äq. Kalk werden 30,05 Cal. (1 Äq. in 100 l) entwickelt. Das entstandene Salz besitzt eine wechselnde Zusammensetzung. Es enthält auf 1 Mol. Säure 30,20—3,45 Äq. Kalk. Wenn der Niederschlag bis zur Neutralität des Filtrates gewaschen wird, so besitzt er die Zusammensetzung des Tricalciumarsenates. Dieselben Resultate wurden mit Strontian erhalten.

Folgende Zusammenstellung zeigt die successive Wärmeentwicklung bei der Sättigung:

	Wärme, entwickelt durch	
	Kalk	Strontian
	Cal.	Cal.
Erstes Äquivalent	14,5	14,17
Zweites „	12,5	12,33
Drittes „	2,52	3,88
Viertes „	0,28	1,03
Fünftes „	0,25	„

Die leichte Dissociation der basischen Arseniate des Kalks und Strontians unterscheidet diese Salze von den unter gleicher Bedingung entstehenden normalen Phosphaten. (C. r. **103.** 639—40. [11*] Oktober.)

E. H. Keiser, *Ein Vorlesungsversuch, um die volumetrische Zusammensetzung von Stickstoffoxydul und Stickoxyd zu zeigen.* Der Versuch wird in einem Apparate ausgeführt, welcher aus einer der Hempel'schen ähnlichen Gaspipette besteht; in dieser werden die gasförmigen Stickstoffsauerstoffverbindungen gemessen. Eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche mit körnigem, metallischem Kupfer gefüllt und mit einem Bunsen'schen Brenner erhitzt wird, verbindet diese Gaspipette mit einer Bürette zur Messung der bei der Zersetzung des Stickstoffoxyduls oder -oxydes resultierenden Gase. Die Reduktion der Stickstoffsauerstoffverbindungen geht in dem Kupferrohre vor sich. (Amer. Chem. Journ. **8.** 92—94.)

3. Anorganische Chemie.

Kalischer, *Über das Verhalten des Selens zum Lichte.* Es ist dem Vf. gelungen, die vereinzelt dastehenden Beobachtungen, dafs das Licht eine elektromotorische Kraft im Selen zu erregen im stande ist, in gröfserer Anzahl zu machen, indem er fand, dafs das Selen in der erforderlichen Modifikation in der Regel erhalten wird, wenn dasselbe

kurze Zeit auf ca. 190° erwärmt und dann abgekühlt wird, so daſs der Prozeſs, durch welchen das Selen in die krystallinische Modifikation übergeführt wird, ca. $1^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt.

Die Selenzellen bestanden aus Drähten von verschiedenen oder auch gleichen Metallen, welche einander parallel um einen isolierenden Körper gewunden sind, und in deren Zwischenräumen Selen eingeschmolzen ist. Die in jedem Falle nur geringe Wirkung zeigt sich bei Zellen, deren Elektroden aus demselben Metall bestanden, erheblich geringer, als bei den zuerst genannten. Bei einigen dieser Zellen nahm die elektromotorische Lichtwirkung mit der Zeit ab, und hiermit war zugleich stets eine erhebliche Abnahme des Widerstandes verknüpft. In manchen Fällen lieſs sich das Präparat durch einen erneuten Wärmeprozeſs in den früheren Zustand zurückführen.

Diese Zellen zeigen noch ein anderes merkwürdiges Verhalten gegen das Licht. Wirkt nämlich dasselbe einen Augenblick auf das Präparat, während ein Strom hindurchgeht, wodurch bekanntlich der Strom verringert wird, so geht nach Ablenkung des Lichtes die Galvanometernadel nicht sofort in ihre Nulllage zurück, sondern nähert sich ihr nur bis zu einer gewissen Grenze, um sie erst allmählich wieder einzunehmen. Daſs hier keine Wärmewirkung vorliegt, ergiebt sich daraus, daſs so geringe Temperaturveränderungen, wie sie durch momentanes Belichten bedingt sind, keine Wirkung ausüben, daſs die Nadel sich durch den Einfluſs der nicht leuchtenden Flammen auf die Zellen in ihrer Rückkehr zur Nulllage nicht stören läſst, daſs in anderen Fällen eine Temperaturerhöhung die entgegengesetzte Wirkung als die Lichtwirkung hat. Hiernach sei das Phänomen als eine Nachwirkung des Lichtes zu betrachten. (Tagebl. der 59. Naturf.-Vers. in Berlin 1886, 124. Sektion f. Physik.)

H. Bassett und **E. Fielding**, *Über die Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jodtrichlorid.* Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu erforschen, ob eine direkte Verbindung der genannten beiden Substanzen möglich sei, derart, daſs dadurch ein Jodoxychlorid entsteht, welches der fünfbasischen Überjodsäure entspricht. In der That findet eine Einwirkung statt, doch verläuft dieselbe in durchaus anderer Weise.

2 g Jod wurden in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst und trocknes Chlor in die gesättigte Lösung eingeleitet, worauf sich JCl_3 als orangegelbes Pulver abschied. In einer anderen Flasche wurden 4 g auf trocknem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd mit 30 ccm CCl_4 bedeckt und letzteres unter häufigem Schütteln ebenfalls mit trocknem Chlor gesättigt. Nach einiger Zeit wurde die geklärte Flüssigkeit mit der Lösung von Jodtrichlorid vermischt, wodurch ein voluminöser, flockiger Niederschlag entstand, während das Jodtrichlorid beim Umschütteln allmählich verschwand. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, erschien die überstehende Lösung nur schwach gefärbt. Ähnliche Resultate wurden erhalten, als man den Versuch in anderer Weise ausführte, z. B. durch Einleiten eines Stromes Cl_2O in eine Lösung von JCl_3.

Man leitete dann einen Strom trockne Luft durch die Flasche, zuerst in der Kälte, bis das überschüssige Cl_2O ausgetrieben war, und dann bei 100°, worauf das Kohlenstofftetrachlorid langsam abdestillierte, zugleich unter Entwicklung orangeroter Dämpfe von Jodchlorid; zuletzt blieb ein lederbraun gefärbter, pulveriger, fester Rückstand. Dieser gab beim Erhitzen im Rohre zuerst eine kleine Menge rötlich gefärbter Dämpfe und dann bei höherer Temperatur eine reichliche Sublimation von Jod, während die Röhre sich ganz mit Sauerstoff füllte. Einige Analysen dieser Substanz ergaben, daſs das Hauptprodukt der Reaktion Jodsäureanhydrid ist, welches wechselnde Mengen von JCl_3 enthält.

Die Vff. versuchten dann die Einwirkung von gasförmigem Cl_2O auf festes JCl_3 in folgender Weise.

Chlor, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet, wurde durch Röhren geleitet, welche an beiden Enden ausgezogen waren und einige Gramm von trocknem Jod enthielten, bis letzteres getrocknet war, worauf man die Röhren verschloſs. Andererseits wurde ein sehr langsamer Strom von Cl_2O (dargestellt durch Leiten von Chlor über Quecksilberoxyd, welches zuvor mindestens eine Stunde lang auf 250° erhitzt worden war und in einer durch Wasser gekühlten, mehr als 1' langen Röhre enthalten war), durch zwei oder drei der obigen Röhren geleitet, welche mit ihren Enden verbunden waren; aus dem Ende der letzten Röhre wurde das überschüssige Gas in einen Cylinder, welcher Kalkhydrat enthielt, geleitet. Nach einiger Zeit wurde das Jodtrichlorid allmählich blasser, mitunter sogar ganz weiſs; aber die Einwirkung war sehr schwach und selbst nach mehreren Stunden immer nur partiell, indem die inneren Teile der Substanz unverändert blieben. Das überschüssige JCl_3 wurde hierauf beseitigt, indem man die Röhren durch heiſses Wasser erwärmte und einen raschen Strom trockner Luft hindurchleitete. Hierbei entwichen reichliche Dämpfe von Jodchlorid, und nach längerer Zeit war der In-

halt der Röhren zu einer sehr geringen Menge einer weifsen, harten, amorphen Substanz zusammengesunken. Dieser Rückstand gab mit Wasser eine farblose Lösung von Jodsäure, welche fast völlig frei von Chlor war, falls die Erhitzung lange genug gedauert hatte. Die Reaktion ist demnach folgende:

$$2JCl_3 + 5Cl_2O = J_2O_5 + 8Cl_2.$$

In der That haben sich die Vff. durch direkte Versuche überzeugt, dafs eine reichliche Chlorentwicklung dabei stattfindet. Sie leiteten das bei der Reaktion entweichende Gas durch eine Lösung von braunem Jodmonochlorid in Kohlenstofftetrachlorid, worauf sich in kurzer Zeit ein orangegelber Niederschlag von JCl_3 abschied. (Chem. N. **54.** 205—6. 22. Oktober.)

K. Olszewski, *Erstarrung des Fluorwasserstoffes und des Phosphorwasserstoffes, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffes.* Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz verflüssigt und dann in einer Bleiröhre oder in einer mit Paraffin überzogenen Glasröhre durch Eintauchen in flüssiges Äthylen zum Erstarren gebracht. Die Erstarrung erfolgte bei —102,5° zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weifs und undurchsichtig wurde.

Phosphorwasserstoff, PH_3, aus Jodphosphonium mittels Kalilauge dargestellt, konnte durch eine mittels fester Kohlensäure und Äther auf —78° abgekühlte Röhre geleitet werden, ohne sich zu kondensieren; erst als unter Anwendung einer Luftpumpe die Temperatur der Kältemischung bis —90° erniedrigt wurde, sammelte sich in der Röhre eine farblose Flüssigkeit, welche bei —110° noch nicht erstarrte. Ihr Siedepunkt liegt in der Nähe von —85°. Sehr leicht geht die Kondensation in einer durch flüssiges Äthylen auf —102,5° gekühlten Röhre von statten. Wird die Temperatur des Äthylens durch Evakuieren noch mehr erniedrigt, so tritt bei —133,5° Erstarrung ein; die weifse, krystallinische, etwas durchscheinende Masse, die sich hierbei bildet, schmilzt bei —132,5°.

Antimonwasserstoff wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf eine Legierung aus 2 Tln. Sb und 3 Tln. Zn dargestellt. Verwendet man die Legierung in kleinen Stücken, so enthält das sich entwickelnde Gas nur in den ersten Minuten etwas Antimonwasserstoff; nach Verlauf einiger Minuten entweicht fast nur reiner Wasserstoff. Durch feines Pulverisieren der Legierung kann man die Entwicklung von H_3Sb bedeutend verlängern. Das getrocknete Gas wurde in eine in flüssiges Äthylen getauchte Glasröhre geleitet, wobei sich H_3Sb als eine weifse Schneemasse an den Wänden der Röhre ansetzte. Diese bleibt bei der Siedetemperatur des Äthylens (—102,5°) längere Zeit bestehen und schmilzt bei —91,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird die Temperatur noch mehr erhöht, so färbt sich die Flüssigkeit dunkler, und bald bedecken sich die inneren Wände des Glasröhrchens oberhalb der Flüssigkeit mit einem schwarzen Metallspiegel; fast gleichzeitig wird auch der flüssige H_3Sb selbst infolge einer Zersetzung schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung des H_3Sb erfolgt, versuchte Vf. zu bestimmen, bekam aber nicht genug übereinstimmende Resultate, indem zwei Bestimmungen die Zahlen —65° und —56° lieferten. Jedenfalls erfolgt eine teilweise Zersetzung des H_3Sb schon bei sehr niedrigen Temperaturen; dieser Umstand erklärt, warum die bekannten Methoden der Darstellung des H_3Sb stets eine Mischung von H und H_3Sb liefern, in welcher die Menge des letzteren so unbedeutend ist. (Monatsh. **7.** 371—74. [1. Juli.] Krakau.)

K. Kraut, *Feuersgefahr durch Salpetersäure.* Die Erfahrungen Lechartier's (S. 291) sind keineswegs neu. Im Jahre 1881 hat Vf., gestützt auf sieben Jahre ältere Versuche beschrieben, wie man die Entzündlichkeit von Sägespänen, Heu, Stroh, Hede, Baumwolle oder Hobelspänen durch Salpetersäure von 1,5 spez. Gewichte experimentell erweisen kann (**81.** 291), und wenige Wochen später hat R. Haas (ebendas.) diese Erfahrungen durch die Mitteilung erweitert, es sei ihm gelungen, die Entzündung von ähnlichen Materialien schon durch Salpetersäure von 1,395 spez. Gewicht zu bewirken. Ohne Zweifel stützt sich die Vorschrift der Eisenbahnverwaltung, dafs rote rauchende Salpetersäure nur in Kieselguhr verpackt zur Beförderung zugelassen werden darf, auf derartige, vielleicht schon ältere Erfahrungen. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 801.)

Charles L. Bloxam, *Über Calcium- und Ammoniumarseniat.* (Chem. N. **154.** 168—170.)

Charles L. Bloxam, *Über Calciumarseniate.* Der Vf. hat folgende Salze durch Glühen von Calciumcarbonat und Arsensäure dargestellt: Tricalciumdiarseniat oder Orthoarseniat, $Ca_3(AsO_4)_2$; Pyroarseniat, $Ca_2As_2O_7$, und Metaarseniat, $Ca(AsO_3)_2$. (Chem. N. **54.** 193—194.)

Lecoq de Boisbaudran, *Reinigung der Yttererde.* (C. r. **103.** 627—29. [11.*] Okt.)

Arthur Stanley, *Über das Natriumdichromat.* Das Natriumdichromat krystallisiert in Prismen und Platten des triklinen Systemes. Aus einer heifsen Lösung scheiden sich lange, prismatische Nadeln aus, aus einer kalten, beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur kurze Prismen mit Pyramidenflächen. Die Krystalle haben eine tiefrote Farbe, sind durchscheinend und zerfliefslich und entsprechen der Formel $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ (Siewert 1862). Das erste Molekül Wasser entweicht bei ungefähr 75°, das zweite erst über 100°, wonach das wasserfreie Salz als hellbraune Masse zurückbleibt. Beim Lösen der Krystalle im Wasser findet beträchtliche Temperaturerniedrigung statt; beim Lösen des wasserfreien Salzes dagegen Wärmeentwicklung, woraus folgt, dafs das Salz vor dem Lösen sein Krystallwasser wieder aufnimmt. 100 Tle. der gesättigten Lösung enthalten:

bei	0°	15°	30°	80°	100°	139°
$Na_2Cr_2O_7$	107,2	109,2	116,6	142,8	162,8	209,7.

Die gesättigte Lösung siedet bei 139°, bei welcher Temperatur sie mehr als 200 Tle. Salz enthält. Das Salz ist unlöslich in Äther, wenig löslich in absolutem Alkohol, leichter löslich in verdünntem Alkohol.

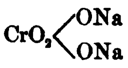
In der folgenden Tabelle sind die spez. Gewichte der wässerigen Lösungen von verschiedener Konzentration angegeben.

$Na_2Cr_2O_7$ p. c.	Spez. Gew.	$Na_2Cr_2O_7$ p. c.	Spez. Gew.	$Na_2Cr_2O_7$ p. c.	Spez. Gew.	$Na_2Cr_2O_7$ p. c.	Spez. Gew.	$Na_2Cr_2O_7$ p. c.	Spez. Gew.
1	1,007	11	1,078	21	1,147	31	1,216	41	1,287
2	1,014	12	1,085	22	1,153	32	1,224	42	1,294
3	1,021	13	1,092	23	1,159	33	1,231	43	1,300
4	1,028	14	1,099	24	1,165	34	1,238	44	1,307
5	1,035	15	1,105	25	1,171	35	1,245	45	1,313
6	1,042	16	1,113	26	1,178	36	1,252	46	1,319
7	1,049	17	1,120	27	1,185	37	1,259	47	1,325
8	1,057	18	1,127	28	1,193	38	1,266	48	1,330
9	1,064	19	1,134	29	1,201	39	1,273	49	1,336
10	1,071	20	1,141	30	1,208	40	1,280	50	1,343

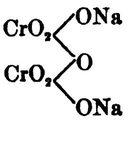
Das Natriumdichromat hat eine saure Reaktion und einen scharfen, bitteren, kühlenden, metallischen Geschmack. Es ist, wie bereits erwähnt, im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande sehr hygroskopisch. Seine Absorptionsfähigkeit für Wasser ist ungefähr gleich einem Drittel derjenigen des Chlorcalciums. Das wasserfreie Dichromat schmilzt bei 320° zu einer dunkeln, flüssigen Masse, welche nach dem Abkühlen in denselben Formen erstarrt, wie das krystallisierte Salz aus wässeriger Lösung. Etwas über 320° zersetzt sie sich. Bei 400° beginnt es, Sauerstoff zu entwickeln. Bei dunkler Rotglühhitze ist die Entwicklung sehr lebhaft, wobei sich das Salz in das normale Chromat, Chromsäure und Sauerstoff zersetzt:

$$2Na_2Cr_2O_7 = 2Na_2CrO_4 + Cr_2O_3 + O_3.$$

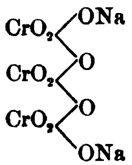
Unter den Zersetzungsprodukten findet sich immer eine kleine Menge freies Alkali, welches jedenfalls durch Zersetzung des Chromates gebildet wird. Wird das Dichromat in einer warmen Chromsäurelösung gelöst, so scheiden sich beim Abkühlen dunkelrote Krystalle des Trichromates, $Na_2Cr_3O_{10}$, ab. Der Vf. giebt folgende Formeln, nach welchen alle drei Körper das dreiwertige Radikal Chromyl, CrO_2, enthalten:



Normales Natriumchromat.



Natriumdichromat.



Natriumtrichromat.

Die Krystalle des Trichromates sind sehr leicht löslich in Wasser und zerfliefslich.

Durch Einwirkung von Natriumdichromat auf frisch gefälltes Cuprihydrat erhielt der Vf. ein Salz von der Formel:

$$Na_2CrO_4 + Cu_3Cr_2O_9 + 4H_2O \quad \text{oder:}$$
$$Na_2CrO_4 + CuCr_2O_7 + 2CuO + 4H_2O.$$

Dasselbe ist also eine Zusammensetzung von Natriumchromet mit einem basischen Kupferdichromat, $CuCr_2O_7 + 2CuO$. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint, ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Bei 200° giebt es seine 4 Mol. Wasser ab und hinterläfst eine wasserfreie, dunkelbraune Masse, welche sich bei höherer Temperatur teilweise zersetzt, indem sie sich unter Abscheidung von Kupferoxyd schwarz färbt.

Wird eine Lösung des Natriumdichromates mit Magnesia neutralisiert und abgedampft, so entsteht das Magnesiumnatriumchromat, $MgCrO_4 + Na_2CrO_4 + 3H_2O$, welches in gelben, vierseitigen Prismen und Tafeln krystallisiert. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; alles Krystallwasser geht unter 200° weg unter Hinterlassung eines dunkel braunroten Pulvers, welches bei Rotglühhitze schmilzt und sich teilweise zersetzt.

Das Natriumdichromat hat eine saure Reaktion und wird durch kaustisches Natron oder Natriumcarbonat in das normale Chromat umgewandelt; durch Erhitzen mit metallischem Natrium wird es zu Chromoxyd reduziert. Es wirkt stark giftig, ähnlich dem Kaliumsalz, wahrscheinlich infolge seiner oxydierenden Wirkung. Auch auf organische Substanzen wirkt es ähnlich wie das Kaliumsalz. Wird ein Häutchen einer organischen Substanz mit einer Lösung von Natriumdichromat gesättigt, so nimmt es im Lichte eine dunkle Färbung an, welche durch eine Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd bewirkt wird. Diese Eigenschaft, welche in der Photographie Benutzung findet, teilt es also mit dem Kaliumsalze. Das käufliche Natriumdichromat ist meist ziemlich rein. Der Vf. hat eine Probe analysiert, welche 98,360 Dichromat, 1,523 Wasser und 0,135 Chromoxyd enthielt. Mitunter wird es aber auch absichtlich verunreinigt, da das Salz um so hygroskopischer ist, je reiner es ist. Die geschmolzenen Varietäten enthalten immer eine geringe Menge Chromoxyd, welches beim Schmelzen entstanden ist. (Chem. N. **54.** 194—96.)

4. Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die relative Flüchtigkeit der Methylverbindungen in verschiedenen Familien der negativen Elemente.* Es erschien von Interesse, aufzusuchen, welche Relationen zwischen der Flüchtigkeit analoger Derivate desselben Kohlenwasserstoffes in den verschiedenen natürlichen Familien der negativen Elemente existieren. Der Vf. beschränkt sich zunächst auf die Monocarbonderivate, und unter diesen wiederum auf die Methylderivate $(CH_3)_nX_n$, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Weil die Reihe der Methylderivate vollständig oder nahezu vollständig ist.

2. Weil der Siedepunkt des Methans, CH_4, experimentell bestimmt ist und deshalb genaue Vergleichungen zwischen diesem Kohlenwasserstoffe und seinen Derivaten angestellt werden können.

3. Weil die Methylderivate von allen Kohlenstoffverbindungen die einfachsten sind.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte der hier hauptsächlich in betracht kommenden Derivate:

	T° Siedepunkt	Siedep. für absolute Temperatur T° + 273°		T° Siedepunkt	Siedep. für absolute Temperatur T° + 273°
	Grad	Grad		Grad	Grad
CH_4 Gas	—164	109	$(H_3C)_2O$ Gas	—23	250
H_3CCl Gas	— 23	250	$(H_3C)_2S$ flüssig	+37	310
H_3CBr Gas	+ 4,5	277,5	$(H_3C)_2Se$ flüssig	58	331
H_3Cl flüssig	+ 44	317	$(H_3C)_2Te$ flüssig	82	355
$(H_3C)_3N$ Gas fl.	+ 9	282	$(H_3C)_4C$ Gas flüs.	9,5	282,5
$(H_3C)_3P$ flüssig	+ 41	314	$(H_3C)_4Si$ flüssig	30—31	303
$(H_3C)_3As$ flüssig	70	343	$(H_3C)_4Sn$ flüssig	78	351
$(H_3C)_3Sb$ flüssig	80	353			

Man sieht hieraus, daſs die Flüchtigkeit dieser verschiedenen Verbindungen in derselben Ordnung abnimmt, wie die der Elemente selbst, wenn man letztere in ihren Familien nach ihren Atomgewichten ordnet: die Siedepunkte steigen in dem Maſse, wie das Atomgewicht gröſser wird. Es ist indessen zu bemerken, daſs die Differenzen der Flüchtigkeit der Methylverbindungen bedeutend geringer sind, als diejenigen der darin enthaltenen negativen Elemente.

	Siedepunkt	Differenz		Siedepunkt	Differenz
	Grad	Grad		Grad	Grad
Cl Gas	— 33	96	CH_3Cl Gas	—33	27,5
Br flüssig	+ 63	187	CH_3Br Gas	+ 4,5	39,5
J fest	+250		CH_3J flüssig	44	
O Gas	—181	629	$(CH_3)_2O$ Gas	—23	60
S fest	+448		$(CH_3)_2S$ flüssig	+37	
N Gas	—163	480	$(CH_3)_3N$ Gas	+ 9	50
P fest	+287		$(CH_3)_3P$ flüss.	+41	

Die Ungleichheit dieser Differenzen zeigt, wie wenig in physikalischer Beziehung gewisse negative Elemente in derselben natürlichen Familie miteinander vergleichbar sind, wenn man sie in freiem Zustande betrachtet; denn man ist berechtigt, anzunehmen, daſs dieselben Elemente in ihren Methylderivaten in jeder Hinsicht physikalisch analog sind.

Diese Relationen der Flüchtigkeit gewinnen eine andere Bedeutung und lassen sich genauer präzisieren, wenn man in jeder dieser Methylreihen die Erhöhung des Siedepunktes des Methans mit der Vermehrung des Molekulargewichtes vergleicht, welche durch die Substitution von Wasserstoff durch verschiedene negative Elemente bewirkt wird.

Umwandlung von CH_4 in	Prozentische Erhöhung			
	des Molekulargewichtes	des absoluten Siedepunktes für sich betrachtet	des absoluten Siedepunktes im Verhältnisse zu	
$H_3C—Cl$	215,62	129,35		
$H_3C—Br$	493,75	154,58	Cl	296,19
$H_3C—J$	787,50	190,82	Cl	472,41
			Br	246,54
$H_3C—O_{1/2}$	43,75	129,35		
$H_3C—S_{1/2}$	93,75	184,40	O	277,18
$H_3C—Se_{1/2}$	241,87	203,66	O	715,10
			S	475,74
$H_3C—Te_{1/2}$	384,37	225,68	O	1136,41
			S	775,98
			Se	323,52
$H_3C—N_{1/3}$	22,50	158,71		
$H_3C—P_{1/3}$	58,12	188,07	N	409,96
$H_3C—As_{1/3}$	150,0	241,67	N	1058,06
			P	485,37
$H_3C—Sb_{1/3}$	243,75	238,85	N	1719,35
			P	788,74
			As	392,71
$H_3C—C_{1/4}$	12,50	159,17		
$H_3C—Si_{1/4}$	37,50	177,98	C	477,51
$H_3C—Sn_{1/4}$	178,12	222,01	C	2268,10
			Sn	845,11

Hieraus ergiebt sich, daſs in jeder dieser Gruppen die Erhöhung des Siedepunktes nicht proportional mit Erhöhung des Molekulargewichtes ist; im Gegenteil steigen in dem Maſse, wie die Molekulargewichte durch Substitution eines negativen Elementes mit höherem Atomgewichte zunehmen, die Siedepunkte weniger und weniger.

Dasselbe Gewicht Jod, wenn es für Wasserstoff substituiert wird, verhindert die Flüchtigkeit des Methans weniger als dasselbe Gewicht Brom, und letzteres weniger als das-

selbe Gewicht Chlor. Ebenso ist es beim Schwefel in bezug auf den Sauerstoff, beim Phosphor in bezug auf den Stickstoff; dies scheint in den letzten beiden Fällen um so überraschender, als der Schwefel und der Phosphor feste Körper, der Sauerstoff und der Stickstoff aber Gase sind.

Bei der Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Einführung eines negativen Elementes X an Stelle von H im Methan bewirkt wird, kommt es also auf zweierlei Umstände an:

a. das Atomgewicht des Elementes;

b. die Natur dieses Elementes selbst.

Man kann hinzufügen, dafs durch diesen letzteren Umstand der gröfsere Einflufs geübt wird.

In den verschiedenen Familien der negativen Elemente tritt die Energie des negativen Charakters in dem Mafse zurück, wie das Atomgewicht zunimmt. Hiernach läfst sich folgender Satz formulieren:

Durch Substitution eines negativen Elementes X für Wasserstoff im Methan ist die Verminderung der Flüchtigkeit um so gröfser, je negativer dieses Element, und infolgedessen je weiter es vom Wasserstoffe entfernt ist.

Dieser Satz findet eine beachtenswerte Bestätigung durch die Verhältnisse der Flüchtigkeit, welche zwischen den Methylderivaten $(CH_3)_3X$ zweier dreiwertiger Elemente von nahezu gleichem Atomgewichte, aber sehr verschiedenen negativen Energien bestehen: Stickstoff 14 und Bor 11.

$(H_3C)_3N$ flüssig: Siedep. 9,3°; Molekulargewicht 59;
$(H_3C)_3B$ Gas: bei —10° unter einem Drucke von drei Atmosphären flüssig; Molekulargewicht 56.

Hierbei ist zu bemerken, dafs der Stickstoff ein Gas, das Bor aber ein fester und feuerbeständiger Körper ist.

Man weifs, dafs die Verbindungswärmen des Kohlenstoffes mit den negativen Elementen in jeder natürlichen Familie in dem Mafse geringer werden, wie die Atomgewichte steigen; in bezug auf Chlor, Brom und Jod, sowie auf Sauerstoff und Schwefel, ist dies experimentell bestätigt. Hierin liegt offenbar die Ursache der obigen allgemeinen Regel, eine Thatsache, welche für den ersten Augenblick abnorm erscheinen könnte. (C. r. **103**. 603—6. [4.*] Okt.)

G. Vulpius, *Über die Synthese des Thallins.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 777—85.) .

Gustav Kauder, *Zur Kenntnis der Eiweifskörper des Blutserums.* (Arch. f. exper. Pathol. **20**. 411—25.)

7. Analytische Chemie.

G. Vortmann, *Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse.* Ein systematischer Gang der qualitativen Mineralanalyse mit Umgehung des Schwefelwasserstoffes wird hier beschrieben. Die Methode bietet voraussichtlich einige grofse Vorteile, deren wesentlichster in der Verdrängung des Schwefelwasserstoffapparates aus dem Schülerlaboratorium liegt, welcher bekanntlich von Seite der Praktikanten etwas leichtsinnig gehandhabt wird, also in einer weniger übelriechenden, minder gesundheitsschädlichen Laboratoriumsluft und damit verbundenen humaneren Berücksichtigung der in- und anwohnenden Nachbarschaft, wobei aber der Vf. den Schwefelwasserstoff, diesen zum Verständnisse chemischer Prozesse und in der chemischen Analyse wichtigen Behelf, keineswegs zu verdrängen sucht. —

Eine umfassende Beschreibung des dabei zu befolgenden Ganges der Analyse läfst sich im Auszuge wohl nicht geben; es sei deshalb unter Hinweis auf die Originalbehandlung nur angeführt, dafs nach dem Vf. die Metalle in folgende Gruppen eingeteilt werden.

I. Durch Salzsäure fällbare Metalle: Silber, Quecksilber (als Oxydul), Blei.

II. Durch Schwefelsäure fällbare Metalle: Rest des Bleies, Barium, Strontium, Calcium.

III. Durch Natriumthiosulfat fällbar: Kupfer, Quecksilber (als Oxyd), Wismut, Arsen Antimon, Zinn.

IV. Durch Schwefelammonium fällbar: Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Kadmium.

V. Durch Ammoniumoxalat fällbar: Rest des Calciums.

VI. Durch Natrium, resp. Ammoniumphosphat fällbar: Magnesium.

VII. Durch die genannten Reagenzien fällbar: Kalium, Natrium, Ammonium. (Monatsh. **7.** 418—28. [15.*] Juli. Wien; Rep. anal. Chem. **6.** 558—59.)

G. Vortmann, *Eine neue Reaktion zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure.* Die bekanntlich von PLAYFAIR gefundene Bildung von Nitroprussidnatrium bei Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf Cyankalium bei Gegenwart eines Eisenoxydsalzes und sein Verhalten gegen Alkalisulfurete benutzt Vf. zum Nachweise von Blausäure. Diese Reaktion übertrifft die Berlinerblaureaktion an Schärfe und ist, wenn auch nicht so empfindlich, so doch ebenso charakteristisch wie die Rhodanreaktion, indem noch 1 Tl. Blausäure in 312 500 Tln. Wasser nachgewiesen werden kann, während die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaktion bei 50 000, und die auf der Bildung von Rhodan beruhende allerdings aber bei 4 000 000 Tln. liegt.

Die Reaktion, welche der Vf. als Nitroprussidreaktion bezeichnet, wird folgendermafsen angestellt:

Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, zwei bis vier Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes in eine hellgelbe übergegangen ist. Die Lösung wird nun bis zum beginnenden Kochen erhitzt, abgekühlt, zur Fällung des überschüssigen Eisens mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, filtriert und dem Filtrate einige Tropfen eines stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums zugesetzt.

Eine schön violettrote Färbung, die nach einigen Minuten durch Blau und Grün schliefslich in Gelb übergeht, kennzeichnet die Gegenwart der Blausäure, wobei als äufserste Grenze zweifelloser Bestätigung der Gegenwart derselben das Auftreten einer noch bläulichgrünen Färbung der Flüssigkeit zu gelten hat. (Monatsh. **7.** 416—17. [15.] Juli. Wien; Rep. anal. Chem. **6.** 559.)

B. Tacke, *Über die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kalium.* Gegen die von CHEVREUL und LIEBIG empfohlene Anwendung des pyrogallussauren Kalis zur Absorption des Sauerstoffes in Gasgemischen als Methode der Gasanalyse ist auf Grund älterer Beobachtungen eingewendet worden, dafs sich unter diesen Umständen Kohlenoxyd bilde und dadurch Fehler verursacht werden. Nach HEMPEL findet jedoch eine Bildung von Kohlenoxyd nicht statt, wenn man 1 Vol. einer 25 prozentigen Pyrogallussäurelösung mit 6 Vol. einer etwa 60 prozentigen Ätzkalilösung mischt. Dieser Angabe entgegen konnte Vf. nachweisen, dafs beim Schütteln von dieser Pyrogallussäurelösung mit gröfseren Luftmengen nachweisbare Mengen Kohlenoxyd entstehen. Zum Nachweise wurde die Luft der benutzten Flasche von 4 l Inhalt mittels des Aspirators durch einen Kaliapparat gezogen, welcher mit 10 ccm verdünntem Blute beschickt war: das Blut enthielt Kohlenoxydhämoglobin. Weiterhin bestimmte Vf. die Quantität des Kohlenoxydes, welche unter den bei der Gasanalyse eingehaltenen Bedingungen entsteht durch Verbrennung mit Sauerstoff und Absorption der gebildeten Kohlensäure. Es zeigte sich, dafs bei Anwendung des pyrogallussauren Kalis zur Luftanalyse der Sauerstoffgehalt etwa um 0,13—0,15 p. c. zu niedrig ausfällt. Vf. will nicht bestimmt behaupten, dafs bei den Luftanalysen von HEMPEL derselbe Fehler stattgefunden hat, jedenfalls aber zeigen die Beobachtungen die Unverwendbarkeit des Verfahrens für Untersuchungen, bei denen es sich um die letzte Genauigkeit handelt. (PFLÜGER's Arch. **38.** 401; Med. C.-Bl. **24.** 689—90.)

H. Weiske, *Über N-Bestimmungen nach Varrentrapp-Will und Kjeldahl im Herbivorenharn und Milch.* Nachdem PFLÜGER und BOHLAND (**85.** 67. 461) durch eingehende Untersuchungen gezeigt haben, dafs die KJELDAHL'sche Methode für die Stickstoffbestimmung im Hunde- und Menschenharn mit der von PFLÜGER modifizierten LIEBIG'schen Titriermethode fast absolut übereinstimmende Werte giebt, hat der Vf. dies auch für den Harn der Herbivoren bestätigt. Auf seine Veranlassung hat E. FLECHSIG vergleichende Versuche nach der KJELDAHL'schen und nach der VARRENTRAPP-WILL'schen Methode ausgeführt.

Bei der ersteren brachte man den Harn zu 20 ccm einer Mischung von 1 kg engl. Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und kochte diese Flüssigkeit, bis sie vollständig klar und hellgelb gefärbt war, was in der Regel eine bis zwei Stunden dauerte. Hierauf wurde event. mit Kaliumpermanganat oxydiert, die Flüssigkeit in den Destillierkolben gebracht, 100 ccm Natronlauge (1 Tl. NaOH auf 3 Tle. H_2O) zugegossen und das Destillat in einem vorgelegten PELIGOT'schen Rohre mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalte aufgefangen.

Bei den Stickstoffbestimmungen nach VARRENTRAPP-WILL wurde der Harn entweder mit Gips und Oxalsäure eingedampft und unter Anwendung von Zucker nach MAKRIS verdampft, oder man dampfte den Harn einfach unter Oxalsäurezusatz in HOFMEISTER'schen Schälchen zur Trockne und verfuhr hiermit in üblicher Weise.

Nach beiden Methoden wurden Resultate erhalten, die bis auf wenige pro mille mit einander übereinstimmten. Zugleich ergab sich, dafs nach der KJELDAHL'schen Methode dieselben Werte erhalten wurden, gleichgültig, ob eine Oxydation durch Kaliumpermanganat stattfindet oder nicht.

Die Versuche mit Milch ergaben, dafs nach KJELDAHL'S Methode stets etwas höhere, aber wohl zweifellos richtigere Stickstoffwerte gefunden wurden, als nach der VARRENTRAPP-WILL'schen, sowie, dafs es bei Anwendung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gleichgültig ist, ob mit Kaliumpermanganat oxydiert wird oder nicht, wie dies übrigens inzwischen auch für andere Körper von anderer Seite bereits mehrfach konstatiert worden ist. (Landw. Vers.-Stat. **33.** 305—11. Ende Sept. [Juli.] Breslau, tierchemisches Institut.)

Carl Arnold, *Über die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode.* Die erhaltenen Resultate zeigen, dafs die KJELDAHL'sche Methode in der Modifikation von ASBÓTH (S. 161) bei Gegenwart von Benzoësäure, Zucker, Quecksilber und Cuprisulfat auch für Nitrate, Nitro- und Cyanverbindungen anwendbar ist, sowie dafs bei diesen Verbindungen, ferner bei Alkaloiden und allen bisher nach KJELDAHL bestimmbaren Verbindungen eine Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht nötig ist, wenn so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit in der Wärme blaugrün, beim Erkalten farblos geworden ist, was bei Anwesenheit von Quecksilber und Kupfer verhältnismäfsig rasch stattfindet. Man kann sich immerhin von der genügenden Oxydation derart überzeugen, dafs man der heifsen Mischung einige Körnchen Kaliumpermanganat zusetzt; dieselben müssen genügen, die Flüssigkeit dauernd violett oder grün zu färben.

Hieran knüpft der Vf. einige Bemerkungen über die Verbesserung des Apparates. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 785—93.)

E. Reichardt, *Über die Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.* Zwei Methoden ergeben bei der Salpetersäure oder salpetrigen Säure, deren Bestimmung gleichzeitig erfolgt, völlig richtige Resultate, diejenige der Ermittelung von Stickoxydgas nach SCHLÖSING mit den von TIEMANN, SCHULZE und dem Vf. eingeführten Modifikationen und dann die Bestimmung als Ammoniak durch Einwirkung von Alkali, Zink und Eisen in weingeistiger Flüssigkeit. (Vgl. Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers von E. REICHARDT, 4. Aufl. Halle, Buchhandl. des Waisenhauses.)

Bei Untersuchungen in grofser Zahl zieht Vf. die Ermittelung der Salpetersäure als Stickoxydgas vor, da dieselben bei einiger Übung rasch aufeinander folgen können, bei den gewöhnlich einzelnen Prüfungen dagegen die Bestimmung als Ammoniak gemäfs dem in seinem Werke angegebenen Verfahren. Hierbei ist ein Übelstand zu beachten und auch mehrfach hervorgehoben worden, nämlich der Gehalt des angewendeten Ätzkalis oder Ätznatrons an Salpetersäure. Kleine Mengen könnten sogar bei der Bereitung dieser Reagenzien aus den dabei verwendeten Stoffen stammen, aber meistenteils fügt man bei dem Schmelzen von Kalium- oder Natriumhydroxyd etwas Nitrat zu, um die letzte Färbung durch organische Substanz zu zerstören und ein schönes, rein weifses Fabrikat zu erzielen.

Dieser Übelstand, welcher bei den Bestimmungen so kleinster Mengen von Nitraten oder Nitriten um so schwerer belastet, ist jedoch sehr leicht zu heben, indem man das betreffende Alkali, Ätznatron oder Ätzkali vorher schmilzt, am besten in einem Silbertiegel, und nun etwas Zinkpulver zufügt. Man rührt um und prüft wiederholt eine kleine Probe, indem man einen Tropfen Wasser zufügt und nun die Brucinreaktion ausführt. In kurzer Zeit ist die Salpetersäure verschwunden, und das Alkali kann sofort mit Zink und Eisen versetzt zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in kleinsten Mengen dienen. Eine vorhergehende Prüfung des Ätzalkalis auf Salpetersäure mit Brucinlösung ist unbedingt notwendig, um diesen Fehler zu vermeiden. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 789 bis 799.)

Anton Baumann, *Über die Bestimmung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffes und über die Menge des assimilierbaren Stickstoffes im unbearbeiteten Boden.* Folgende Methoden wurden vom Vf. geprüft.

1. *Die Methode von Schlösing:* Übergiefsen einer abgewogenen Menge Boden mit Kalkmilch oder konzentrierter Natronlauge und Stehenlassen in der Kälte in einem luftdicht abgesperrten Raume zwei bis drei Tage lang über titrierter Schwefelsäure. Die Prüfung ergab, dafs die Methode für humushaltigen Boden unbrauchbar ist, weil sich aus

...ITY CALIFORNIA

solchem mit Natronlauge fortwährend Ammoniak entwickelt, auch wenn fertig gebildetes Ammoniak nicht vorhanden ist.

2. *Methode von Boussingault* in der von SCHLÖSING herrührenden Modifikation: Auskochen des salzsauren Bodenauszuges (nicht des Bodens selbst) mit Magnesia und Auffangen des entwickelten Ammoniaks in einer vorgelegten Säure. Diese Ammoniakbestimmung ist sehr genau, und man gelangt mit verschiedenen Bodenquantitäten zu fast absolut übereinstimmenden Resultaten, wenn man auf alle Erfahrungen Rücksicht nimmt, welche bei Handhabung dieser Methode gemacht worden sind. Doch darf die vorgelegte Säure nicht titriert, sondern es mufs das absorbierte Ammoniak azotometrisch bestimmt werden.

3. *Die azotometrische Methode von Knop*, welche bei Abwesenheit störender Stickstoffverbindungen wegen ihrer Schnelligkeit und Genauigkeit sehr vorzügliche Resultate giebt, ist, wie der Vf. aus seinen Versuchen schliefst, „für die Bodenanalyse unbrauchbar, und die damit erzielten Resultate geben keinen Anhaltspunkt über den Ammoniakgehalt des Bodens.

Die Kontraktionserscheinungen, welche dabei beobachtet werden, werden durch den Humusgehalt des Bodens bedingt und sind um so intensiver, je reicher der Boden an Humus ist. Die Anwendung der Boraxlösung vermag die Methode nicht brauchbar zu machen. Die Kontraktionserscheinungen werden durch vorausgehendes Schütteln mit Boraxlösung nicht verhindert, sondern nur abgeschwächt."

Von der Überzeugung ausgehend, dafs es die Humuskörper sind, welche die Kontraktion bedingen, hat der Vf. die KNOP'sche Methode dadurch zu verbessern gesucht, dafs er nicht den Boden selbst, sondern den salzsauren Auszug desselben mit bromierter Lauge behandelte, nachdem er zuvor die geringe Menge der in den salzsauren Auszug übergegangenen Humuskörper durch Einleiten von ozonhaltiger Luft zerstört hatte. Dieses Verfahren gab befriedigende Resultate.

Es ist folgendes.

200 g Boden werden mit 100 ccm verdünnter, ammoniakfreier Salzsäure (1 Tl. konzentrierte Salzsäure und 4 Tle. Wasser) übergossen, wenn die Flüssigkeit stark sauer reagiert, mit 300 ccm ammoniakfreiem, destilliertem Wasser versetzt und zwei Stunden unter öfterem Umschütteln digeriert. Enthält der Boden kohlensauren Kalk, so reichen oft 100 ccm Säure nicht aus, das Carbonat zu zersetzen. Man giebt darauf so viel Säure zu, bis der Boden keine Kohlensäure mehr entwickelt, und so viel Wasser, dafs die Gesamtmenge der zugesetzten Flüssigkeit 400 ccm beträgt. Im letzteren Falle hat man zu starkes Erwärmen durch Einstellen des Gefäfses mit dem Boden in kaltes Wasser zu vermeiden. Vom Filtrate werden 200 ccm (entsprechend 100 g Boden) in das Entwicklungsgefäfs des Azotometers gebracht und ca. 5 g frisch ausgeglühte Magnesia usta zugesetzt. Hierauf wird das Gefäfs mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen; in einer Durchbohrung des Stopfens ist eine Glasröhre angebracht, welche bis auf den Boden des Gefäfses reicht, in der anderen steckt eine Glasröhre, welche kurz unter dem Kautschukstopfen endigt. Diese letztere Röhre wird mit einem Aspirator verbunden; die erstere steht mit einem Gefäfse in Verbindung, welches konzentrierte Schwefelsäure und übermangansaures Kali enthält. Auf 1 Gewtl. vollkommen trocknes und gepulvertes übermangansaures Kalium giefst man ca. 3 Tle. konzentrierte Schwefelsäure. Der Luftstrom, welcher nun mit dem Aspirator angesogen wird, streicht durch die konzentrierte Schwefelsäure, nimmt hier Ozon auf und gelangt durch das zweite Glasrohr, welches mit dem Entwicklungsgefäfse des Azotometers verbunden ist, in die Bodenflüssigkeit. Nachdem man einen mäfsig starken Luftstrom ca. 10 Minuten durch die Flüssigkeit geleitet hat, ist die Operation beendigt. Man schüttelt während der Operation öfters um, spült die Glasröhre, welche in die Bodenlösung eintauchte, mit Wasser um und nimmt die azotometrische Bestimmung in gewöhnlicher Weise vor.

Die weiteren Untersuchungen des Vf's. über die Menge der Salpetersäure in dem ungedüngten Boden haben zu folgenden Resultaten geführt:

Der Salpetergehalt der ungedüngten, unbewachsenen Böden ist ein minimaler. Die Salpeterproduktion beträgt in stark humösen Böden viel weniger, als in humusarmen Böden. Am meisten Salpetersäure bildet sich im humusarmen Kalkboden, weniger im Sand- und Lehmboden.

In einem unbearbeiteten und mit Waldpflanzen bewachsenen Boden ist es nicht gelungen, Salpetersäure aufzufinden; es ist sehr wahrscheinlich, dafs überhaupt Salpeterbildung im Walde nicht stattfindet, indem die Bedingungen für die Entwicklung der Nitrifikationselemente fehlen; in diesem Falle wären die Waldpflanzen auf das Ammoniak als Stickstoff angewiesen.

Nach SCHRÖDER'S Untersuchungen (Forstchem. u. pflanzenphysiol. Unters. 1878. 38) beträgt der Gesamtbedarf eines Hektar Waldes an Stickstoff 45,62 kg. Aus den ange-

führten Sickerwasseranalysen aber geht hervor, daſs nur ungedüngter unbebauter Kalkboden 50 kg Salpeterstickstoff produziert, während in einem guten Lehmboden nur 20 kg Salpeterstickstoff gebildet wurden. Hiernach reicht nicht einmal die im freien Lande gebildete Salpetersäure hin, die Waldbäume mit der notwendigen Stickstoffnahrung zu versehen. Wollte man deshalb auch annehmen, daſs im Walde, obwohl Salpetersäure dort nicht angetroffen wird, eine gleiche Menge davon, wie im Freien, gebildet und von den Pflanzen sofort verwertet wird, so ist man auch dann noch zu der Annahme gezwungen, daſs das Ammoniak den Waldpflanzen als unentbehrliche Stickstoffnahrung dienen muſs, da die Salpetersäuremenge keinenfalls als ausreichend bezeichnet werden kann.

Hiermit muſs wenigstens für die Waldpflanzen die Ansicht fallen gelassen werden, als zögen sie ihren Bedarf an Stickstoff vorzüglich von der Salpetersäure. Im Gegenteil will es scheinen, als ob „den ammoniakähnlichen Körpern" im Boden eine bei weitem gröſsere Rolle für die direkte Ernährung unserer Gewächse zugeschrieben werden muſs, als es bis jetzt geschehen ist.

In manchen Sandböden, auch in den so fruchtbaren Schwarzerden Ruſslands, finden sich oft nur Spuren von Ammoniak und Salpetersäure in kaum nachweisbarer Menge; dagegen sind solche Körper in gröſserer Mengen vorhanden, welche mit Natronlauge in der Kälte verhältnismäſsig rasch Ammoniak abscheiden. Versuche haben gezeigt, daſs ebenfalls erhebliche Ammoniakabspaltung stattfindet, wenn man die Bodenarten mit sehr verdünnter Salzsäure ca. zwei Stunden (mit Rückfluſskühler) kocht, daſs mithin im Boden Substanzen vorliegen, welche mit den Amidoverbindungen die gröſste Ähnlichkeit zeigen. Die durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure erhaltene Ammoniakmenge übertrifft um das Zehn- bis Zwanzigfache den wirklichen Ammoniakgehalt des Bodens. Daſs Amidoverbindungen direkt von den Pflanzen aufgenommen und verarbeitet werden können, darüber liegen zahlreiche Versuche von CAMERON (Landw. Vers.-Stat. **8.** 235), HAMPE (Landw. Vers.-Stat. **7. 8.** und **9**), P. WAGNER (Journ. f. Landwirtsch. 1869), KNOP (C.-Bl. 1866. 774), und WOLF (Landw. Vers.-Stat. **10.** 13) vor.

Falls diese Körper oder chemisch ähnliche in gröſserer Menge im Boden nachgewiesen werden können, ist durchaus kein Grund gegeben zu der Annahme, daſs diese nicht, sondern nur die in Spuren vorkommenden Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen als direkte Stickstoffquelle dienen. (Landw. Vers.-Stat. **33.** 291--303.)

Otto Nickel, *Experimentelle Beiträge zur quantitativen Oxalsäurebestimmung im Harn.* Die bei einer vergleichenden Prüfung der von SCHULTZEN und NEUBAUER (Ztschr. analyt. Chem. **8.**) angegebenen Methoden zur Oxalsäurebestimmung im Harn gewonnenen Resultate forderten zu einer Neuprüfung der beiden Methoden auf. Als Resultate ergaben sich, daſs bei allen Methoden ohne Eindampfen, also auch bei dem NEUBAUER'schen Verfahren, nur äuſserst geringe Mengen, ja unter Umständen nicht einmal Spuren von oxalsaurem Kalk sich aus dem Harn darstellen lassen.

Bei der von HOPPE-SEYLER vorgeschlagenen Modifikation des NEUBAUER'schen Verfahrens ergaben sich reichliche Verunreinigungen des Glührückstandes. Bei den mit Eindampfen angestellten Versuchen zeigt sich, daſs der Zusatz von Chlorcalcium vielleicht nicht absolut notwendig ist. Das auffälligste Resultat der Untersuchungen ist die Thatsache, daſs in allen Fällen, in welchen wenig Essigsäure angewandt wurde, groſse, von Verunreinigungen herrührende Werte gefunden wurden, in anderen Fällen abnorm niedrige. Diese Thatsache veranlaſste den Vf., einige Versuche über die Löslichkeit des Calciumoxalates besonders in Essigsäure anzustellen, woraus erhellte, daſs dieses Salz durchaus nicht absolut unlöslich in Essigsäure ist. 20 ccm Essigsäure (? Stärke) lösen etwa 3 mg Calciumoxalat. Es ist diese geringe Löslichkeit bei den minimalen Mengen von Oxalsäure, welche im Harn ausgeschieden werden, und bei den groſsen Quantitäten Essigsäure, welche nötig sind, um allen phosphorsauren Kalk wieder zur Lösung zu bringen, nicht zu unterschätzen. Inwieweit die Gegenwart von Calciumphosphat die Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in Essigsäure beeinfluſst, läſst sich a priori nicht entscheiden, so viel steht aber fest, daſs ein Zuviel von 10—20 ccm Essigsäure Verluste verursacht, in gleicher Weise, wie ein Zuwenig ein unreines Calciumoxalat liefert.

Die von CZAPEK vorgeschlagene Prüfung des Waschwassers mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure hat keine befriedigende Resultate geliefert, und wäre, methodisch angewandt, eine bedeutende Komplikation des Verfahrens.

Die Versuche über die Löslichkeit des Calciumoxalates in Alkohol und destilliertem Wasser ergaben, daſs diese Löslichkeit für je 50 ccm Wasser und Alkohol weit unter 1 mg Calciumoxalat in beiden Fällen lag.

Als Hauptschwierigkeit ergiebt sich für eine genaue Bestimmung des oxalsauren Kalkes im Harn der Mangel einer guten Trennungsmethode für oxalsauren und phosphor-

sauren Kalk. Nach den Erfahrungen des Vf's. würde sich folgendes Verfahren der weiteren Beachtung und Prüfung empfehlen:

Man mache den Harn mit Ammoniak, Natronlauge oder Kalkmilch alkalisch, filtriere die ausgefallenen Erdphosphate schnell, dampfe das Filtrat ein, fälle mit starkem Alkohol, filtriere wieder nach zweitägigem Stehen, wasche mit Alkohol und Wasser und löse das Calciumoxalat auf dem Filter in wenig heißer Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird alkalisch gemacht, der ausgefallene oxalsaure Kalk gesammelt, nach dem Trocknen geglüht und als Ätzkalk gewogen. (Inaug.-Diss. 21. Juni 1886. Berlin.)

Julius Pohl, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Globulins im Harn und in serösen Flüssigkeiten.* Aus serösen Flüssigkeiten kann man das Globulin mittels Ammoniumsulfat ausfällen (Hofmeister), saurer Harn muß dagegen durch Ammoniak neutralisiert werden. Man läßt den mit Ammoniak bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und mit dem gleichen Volum einer gesättigten Ammonsulfatlösung versetzten Harn eine Stunde stehen, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Ammonsulfatlösung aus, trocknet bei 110° und wägt. Darauf wird verascht und die Asche in Abzug gebracht. Niederschläge von Phosphaten müssen aus dem alkalischen Harn durch Filtrieren entfernt werden. (Arch. f. exper. Pathol. **20.** 426—38.)

H. Beckurts, *Über die quantitative Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 561—68.)

H. Beckurts, *Über die Bestimmung des Phenols in der rohen Carbolsäure.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 572—80.)

H. Beckurts, *Über die Gehaltprüfung von acidum carbolicum liquefactum.* (Arch. Pharm. [3.] **24.** 580—88.)

Toth, *Zur Bestimmung des Phenols in roher Carbolsäure.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 160; Arch. Pharm. [3.] **24.** 599—600.)

Kleine Mitteilungen.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. Dragendorff, (Vf.) und Salomon Salomonowitsch. *V. Über das Myoctonin.* Nachdem bereits im Jahre (**84.** 29) vom Vf. über die Wirkungen des von ihm und H. Spohn aus Aconitum Lycoctonum abgeschiedenen Lycaconitins berichtet wurde, schließt er jetzt auf Grundlage der von Salomon Salomonowitsch ausgeführten Versuche (Diss. Dorpat. 1884), Mitteilungen über das zweite in genannter Sturmhutart aufgefundene Alkaloïd, des Myoctonin, an. Wie Spohn und Vf. angegeben haben, unterscheidet sich das Myoctonin vom Lycaconitin, abgesehen von seiner Schmelztemperatur (143,5—144°), namentlich durch seine Löslichkeitsverhältnisse. Es ist in Äther sehr schwer, in Chloroform leicht löslich und wird durch absoluten Äther vom Lycaconitin getrennt. Im übrigen steht es chemisch dem letzteren sehr nahe, und auch in den Wirkungen zeigt es qualitativ große Übereinstimmung mit demselben.

Physiologischer Teil. Die Versuche, welche Salomonowitsch im November 1884 mit Fröschen (Rana temporaria) unternahm, und bei welchen er von Openchowski unterstützt wurde, ergaben eine etwas größere Wirkungsenergie wie sie beim Lycaconitin beobachtet wurde, aber im übrigen ein fast gleiches Wirkungsbild. 0,01 g Myoctonin bewirkten bei Männchen und Weibchen konstant den Tod[1], der beim Lycaconitin (Februar—April 1884) gelegentlich erst durch 0,02 g veranlaßt wurde. Als Minimaldosis des Myoctonins, mit welcher überhaupt noch charakteristische Symptome erreicht werden konnten, ermittelte Salomonowitsch 0,00003 g (beim Lycaconitin Jacubowski $^1/_{80}$—$^1/_4$ mg). Nach 0,000125 g beobachtete man schon in wenigen Minuten den Eintritt der Intoxikationserscheinungen: Nachdem sie anfangs lebhaft umhergesprungen, werden die Tiere schnell träge; sie bleiben ruhig auf dem Bauche liegen, den Kopf auf den Boden gestützt; nach kurzer Zeit haben sie das Vermögen sich spontan zu bewegen verloren. Werden ihnen die hinteren Extremitäten vom Rumpfe abgezogen, so bleiben dieselben entweder schlaff liegen oder werden doch nur langsam und ruckweise zurückgezogen. Nach größeren Dosen ist die Paralyse eine vollständige. Auch die Reflexerregbarkeit wird schnell herabgesetzt und schwindet nach größeren Dosen völlig.[2] Gewöhnlich sah Salomonowitsch die Pupillen

[1] Einzelne Tiere starben auch schon nach weniger, z. B. 0,005 g. Auch bei einigen im Februar 1885 unternommenen Versuchen war das Resultat das gleiche.

[2] Der Cornealreflex ist früher als andere Reize aufgehoben, während er beim Lycaconitin mit am längsten beobachtet wurde.

verengt. Mit der Motilitätsstörung sinkt auch die Respiration, um nach kürzerer oder längerer Zeit völlig aufzuhören. Die Herzthätigkeit fällt schnell auf etwa die Hälfte der normalen Pulsationen herab, steigt dann wieder etwas an und erhält sich tagelang auf ziemlich gleicher Höhe. Nach nicht letalen Dosen steigt darauf allmählich die Herzthätigkeit, während die Respiration allmählich wieder beginnt. Nach letalen Dosen sinkt die Herzpulsation allmählich mehr und mehr, bis äußerlich keine Spur derselben mehr wahrgenommen werden kann. Wird dann das Herz gleich bloßgelegt, so erfährt es unter Einfluß des Luftreizes wieder kräftige Kontraktionen, aber bald werden dieselben schwächer, und endlich erfolgt Stillstand in der Systole. Die Kontraktionen des Vorhofs dauern in der Regel länger, wie diejenigen des Ventrikels. Eine ödematöse Anschwellung und hellere Färbung der Extremitäten und des Bauches, wie sie bei mit Lycaconitin vergifteten Fröschen (im Frühjahr) von JACUBOWSKY beobachtet wurde, kam beim Myoctonin nicht zur Wahrnehmung.

Auch vom Myoctonin ließ sich nachweisen, daß es das Rückenmark und die Nervenstämme nicht beeinflußt und ebensowenig (zunächst) eine Wirkung auf den Muskel ausübt. Seine lähmende Wirkung richtet sich, wie die des Lycaconitins und des Curare, gegen die Endigungen der motorischen Nerven. Die Lähmungen des Zwergfells und der Respiration sind eine Folge letzterer Reaktion. Auch die Sensibilität bleibt, wie Versuche mit Strychnin nach Unterbindung einzelner Gefäßstämme bewiesen, erhalten.

Bei Fischen[1] beobachtete SALOMONOWITSCH gleichfalls Wirkungen, welche denen des Lycaconitins und Curare ähnlich sind. Auch hier bald nach Anwendung des Myoctonins (0,01—0,5 g Myoctoninnitrat in 250 ccm Wasser) Unruhe, eigentümliche windende und bohrende Bewegungen. Bald schwimmen die Tiere auf dem Rücken oder der Seite, wobei sie zugleich eine Drehung um die Längsaxe ausführen. Die Respiration wird langsamer und oberflächlicher, setzt schließlich aus, während auch hier das Herz noch eine Zeit lang fortarbeitet, resp. bei kleineren Dosen allmählich Erholung eintritt, 0,2 g des Nitrates in 250 ccm Wasser bewirkten konstant den Tod. Wie beim Lycaconitin und Curare beobachtet man an Fischen auch mit Myoctonin zuerst eine Lähmung der Zentralorgane der willkürlichen Bewegung und Atmung und erst später diejenige der motorischen Nervenendigungen. Reflexbewegungen treten bei Fischen auch nach Aufhebung der Motilität und Respiration noch auf.

Katzen verstarben nach Einführung von 0,025 g Myoctoninnitrat in die Vena jugularis fast momentan, bei Subcutananwendung töteten 0,1 g konstant innerhalb 20—30 Minuten. Per os mußten etwa 0,2 g eingeführt werden, um das gleiche Resultat zu erlangen. Auch hier machen die Lähmungserscheinungen, welche verhältnismäßig lange auf sich warten lassen, das Charakteristische der Vergiftung aus. Nachdem zunächst nur einzelne leichte Zuckungen an den Extremitäten erkennbar gewesen, wird das Tier plötzlich unruhig. Es springt auf, läuft umher, legt sich dann wieder für einige Sekunden, springt aufs neue auf etc. Endlich bleibt die Katze liegen, man sieht keine spontane Bewegungen mehr, auch auf Antreiben versucht sie vergeblich, die Stelle zu wechseln. Sogleich fällt sie wieder auf die Seite oder auf den Bauch. In der Regel sind die hinteren vor den vorderen Extremitäten gelähmt. Unter Konvulsionen wird darauf die Respiration oberflächlich, verlangsamt und sistiert dieselbe darauf nach einigen tiefen Inspirationen. Es folgen sehr heftige Konvulsionen; das Herz pulsiert noch einige Minuten nach der letzten Inspiration, um dann zum Stillstand zu kommen. Beugt man dem Erstickungstod durch künstliche Respiration vor, so erhält sich die Herzthätigkeit noch stundenlang. Nach dem Tode sind die Pupillen in der Regel erweitert, die Lippen und die Nase livid gefärbt. Auch hier wurde durch besondere Versuche bewiesen, daß es sich um Lähmung der motorischen Nervenendigungen handelt. Das Rückenmark und die Muskulatur blieben nach Beibringung von Mycoctonin noch lange erregbar. Der Blutdruck und die Pulsfrequenz beginnen gleich nach Injektion des Myoctonins zu fallen (nach subcutaner allmählich, nach intravenöser rapid), dann steigt der Blutdruck wieder und erhält sich eine zeitlang auf ziemlich gleicher Höhe.[2] Mit Aufhören der Respiration fällt der Blutdruck rapid; durch künstliche Respiration wird die Herzthätigkeit wieder auf ein gewisses Niveau gehoben. Vagusreizung zu Anfang des Experimentes bewirkt geringes Fallen des Blutdrucks und der Pulsfrequenz; nach der Reizung steigen beide wieder. Bei längerer Dauer des Versuches und größeren Dosen des Giftes veranlaßt Vagusreizung keine Veränderung der Pulsfrequenz und des Blutes, und in diesem Stadium bewirkt auch Reizung des Rückenmarkes keine Reaktion seitens des Herzens mehr, und eine Unterbrechung der künstlichen Respiration veranlaßt nun schnelles Abfallen des Blutdrucks und der Pulsfrequenz ohne asphyctische Blutdrucksteigerung. Das Myoctonin reizt also anfangs den Vagus, stimmt dann seine hemmende

[1] Die Versuche wurden mit kleinen Cyprinusexemplaren ganz so, wie Vf. früher beim Lycaconitin beschrieben, ausgeführt.

[2] Bewegungen und Konvulsionen veranlassen in diesem Stadium jedesmal vorübergehende Hebung des Blutdrucks und der Pulsfrequenz.

Wirkung herab und lähmt ihn schliefslich. Die Sektionsergebnisse nach Vergiftung von Katzen mit Mycoctonin entsprechen denen nach Lycaconitin, beweisen also einen Tod durch Erstickung.

Bei Mäusen bewirkten 0,0005 g, subcutan angewendet, den Tod in 30 Minuten; 0,001 g töteten schon innerhalb drei Minuten. Auch hier zeigten sich Störungen der Motilität und Respiration. Das Herz pulsiert noch 10—15 Minuten nach Stillstand der Respiration, und der Vorhof kontrahiert sich länger wie der Ventrikel.

Auch bei Hühnern entspricht das Wirkungsbild dem bei Katzen und Mäusen beobachteten, und es ergab sich auch bei ihnen eine Übereinstimmung mit dem, was JACUBOWSKY bei mit Lycaconitin vergifteten Hühnern wahrgenommen hatte.

Blutegel wurden bald, nachdem sie in eine einprozentige Lösung von Myoctoninnitrat gesetzt waren, unruhig; nach 10—15 Minuten blieben sie schlaff und bewegungslos liegen. Die Muskulatur, welche zunächst noch reagierte, verlor in 20—30 Minuten ihre Erregbarkeit. Bei einem Egel, welcher durch zwei Ligaturen in drei Abschnitte geteilt, und welchem dann in den mittleren Myoctoninnitrat (0,003 g) injiziert war, wurde das Mittelstück innerhalb 5—8 Minuten bewegungslos, während das Kopf- und Hinterende noch eine zeitlang sich normal verhielten.

Die von SALOMONOWITSCH an Fröschen und Mäusen mit Lycoctonin und Lycaconin ausgeführten Versuche gaben gleichfalls Resultate, welche den bei Lycaconitin beobachteten qualitativ glichen. Auch hier periphere Lähmung, die man aber erst nach Anwendung von gröfseren Dosen eintreten sah. Lycaconin erwies sich dabei als etwas stärker wirkend wie Lycoctonin.

Forensisch-chemischer Teil. Bei Bearbeitung nach des Vfs. Untersuchungsverfahren für Alkaloide ergab sich, dafs Myoctonin sich dem Lycaconitin ähnlich gegen die zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten verhält. Es geht aus sauren wässerigen Lösungen nicht in Petroläther, spurweise in Benzin, reichlicher in Chloroform über und wird aus ammoniakalisch gemachten wässerigen Solutionen durch Benzin und Chloroform leicht, nicht aber durch Petroläther extrahiert. Bei den Versuchen, Myoctonin in Organen etc. aufzufinden, wurden demensprechend die sauren wässerigen Auszüge zum Zweck der Reinigung mit Petroläther behandelt und darauf dem mit Ammoniak übersättigten Auszuge das Myoctonin durch Benzin entzogen. Aus Mischungen von 0,01 g, 0,005 g und 0,001 g Myoctonin mit je 100 ccm Harn gab selbst die schwächste noch soviel Alkaloid wieder ab, dafs es durch die empfindlicheren Gruppenreagenzien nachgewiesen werden konnte. Eine Portion Harn, welche ohne Zusatz von Myoctonin bearbeitet wurde, lieferte nichts, was zu Verwechslungen mit dem Alkaloid Anlafs geboten hätte. Blutmischungen, mit den gleichen Zusätzen versehen, ergaben, trotzdem bei ihnen noch die Alkoholbehandlung eingeschoben werden mufste, ein ähnliches Resultat, und ebenso verhielten sich Speisebreimischungen, Auch hier ergaben Kontrollversuche mit Blut und Speisebrei, denen kein Myoctonin hinzugefügt war, die Abwesenheit von Bestandteilen, welche dem Myoctonin ähnlich reagieren.

In Blut-, Harn- und Speisebreimischungen, welche 6—7 Wochen bei Zimmertemperatur gefault hatten, beobachtete man, dafs innerhalb dieser Zeit das Alkaloid nicht verschwindet.

Die Reaktionen des Myoctonins sind bereits in der zu Eingang dieses Aufsatzes zitierten Publikation von SPOHN und dem Vf. besprochen. Er bemerkt dazu, dafs die geringen Mengen des Alkaloides, welche bei den eben und den noch zu erwähnenden Experimenten an Tieren zur Abscheidung kamen, nicht ausreichten, um deutliche Farbenreaktionen zu erlangen. Man mufste sich meistens mit Gruppenreaktionen, unter denen diejenige mit Brombromkalium besonders häufig verwendet wurde, begnügen. Selbstverständlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs ein Teil des Alkaloids im Körper eine teilweise Umsetzung erfahren habe, wie sie bei Chinin und anderen Alkaloiden sich beobachten liefs. In praxi wird man also stets, wenn man glaubt, Lycaconitin in Teilen einer Leiche etc. aufgefunden zu haben, die Identität mittels des physiologischen Versuches nachweisen müssen.

Nach Einführung von 0,15 g Myoctoninnitrat per os verstarb ein Kater von 2300 g innerhalb 40 Minuten. Es fand sich dann im Magen eine bedeutende Menge des Giftes unresorbiert vor, im Dünndarm war ziemlich deutlich, im Dickdarm nur schwach, im Blute, der Leber und Galle deutlich, in der Milz, den Nieren und der nur wenig Flüssigkeit enthaltenden Harnblase wenig, im Hirn und Rückenmark kein Alkaloid nachweisbar. Bei einer Katze von 2000 g, welche 0,2 g des Nitrates erhalten hatte und nach 25 Minuten gestorben war, waren die Resültate ähnlich. Bei einem 2800 g schweren Kater, welcher in 22 Minuten der Vergiftung mit 0,1 g des Nitrates (subcutan appliziert) erlag, fand sich im Magen wenig, im Dünndarm, Blut, der Leber und der (gefüllten) Harnblase mehr Alkaloid, während bei den übrigen Organen das Resultat den früheren entsprach. Als man die Organe eines Katers (von 2800 g), der anfangs 0,1 g und dann nach zwei Stunden nochmals 0,05 g des Nitrates per os erhalten hatte und eine Stunde darauf verstorben war, nach vierwöchentlicher Fäulnis untersuchte, liefsen sich im Magen, Dünndarm, Blut, der Leber und Galle deutliche Reaktionen erhalten und auch in der Milz, den Nieren, der (gefüllt gewesenen) Harnblase und im Dickdarme war Alkaloid nachweisbar. Dasselbe Tier hat etwa eine Stunde nach Einführung der ersten Gabe des Giftes Harn und Fäces entleert, von welchen ersterer sich bei Untersuchung als alkaloidhaltig erwies, während die Fäces kein Alkaloid enthielten. Bei anderen Versuchen, an Katzen, denen nicht tötende Dosen von

Myoctonin beigebracht waren, fand sich im Harn ein Teil des Alkaloides wieder, und zwar nach Anwendung per os von 0,04 g Nitrat in dem nach elf Stunden entleerten Harn eine geringe Menge, in dem nach siebzehn Stunden entleerten nur noch eine Spur erkennbar. Nach Subcutananwendung der gleichen Gabe lieferte der Harn nach fünfzehn Stunden deutliche, nach 25 Stunden schwache, nach 38 Stunden keine Reaktion. Beim ersten Versuche, also nach Einführung des Giftes per os, waren auch die nach sechzehn Stunden gelassenen Fäcalmassen alkaloidhaltig, was beim zweiten Versuche, also nach Subcutananwendung, nicht der Fall war. Mehrfache Wiederholungen dieser Versuche ergaben, abgesehen von der Menge des ausgeschiedenen Alkaloides, ähnliche Resultate. Immerhin aber war die Menge des wieder ausgeschiedenen Alkaloides gering, und scheint es möglich, dafs ein Teil des Giftes im Körper zersetzt wurde.

Da bei einem der früher erwähnten Versuche, bei welchem das Myoctonin subcutan verwendet worden, auch der Magen und Darm alkaloidhaltig gefunden waren, so wurde auch ein Versuch angestellt, bei welchem nach solcher Subcutananwendung des Nitrates (0,1 g auf 3000 g Körpergewicht, Tod in drei Stunden) Magen und Mageninhalt, Darm und sein Inhalt gesondert untersucht wurden. Es ergaben die Magenwand, Dünn- und Dickdarmwand die Reaktionen des Alkaloides, nicht aber der Inhalt des Magens und Dickdarmes (im Inhalte des Dünndarmes fand sich etwas Alkaloid, wahrscheinlich durch die Galle dorthin gebracht). Auch bei diesem Versuche fanden sich in Blut und Leber, Nieren und Harnblase relativ gröfsere, in der Galle und in der Milz geringe Mengen des Alkaloides. Bei einem Versuche, wo 0,03 g Myoctonin (Katze von 3000 g) per os beigebracht waren, und fünf Stunden darauf das Tier durch Strangulation getötet war, konnte in den Wandungen des Magen- und Darmrohres kein Alkaloid nachgewiesen werden, während dasselbe im Inhalte des Magen- und Dünndarmes noch reichlich, in dem des Dickdarmes in geringerer Menge anwesend war. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25.** 337—44.)

Schutz gegen das Anlaufen von Metallen. Um Metallgegenstände von Silber, Neusilber, Messing etc. gegen das Anlaufen zu schützen, überstreicht man dieselben mit durch Weingeist verdünntem Collodium; jedoch mufs beim erstmaligen Bestreichen der Überzug gleich in der gewünschten Stärke aufgetragen werden, weil bei nochmaligem Überstreichen gewöhnlich Flecken und kleine Bläschen entstehen. So behandelte Gegenstände behalten, wenn sie sonst nicht im Gebrauche sind, Jahre lang ihren reinen Metallglanz. Vorteilhaft ist dieses Verfahren namentlich bei Denkmünzen, Prunkgefäfsen, Tafelaufsätzen u. dgl., welche nie oder nur selten in Gebrauch genommen werden, aber in Glasschränken oder offen stets zur Ansicht stehen, und welche durch öfteres Putzen viel von ihrer früheren Schönheit verlieren. (Wieck's Gewerbeztg.; Pol. Notizbl. **41.** 197.)

Inhalt: Arnold, C., Stickstoff, Bestimmung nach Kjeldahl 858. — Bassett, H., und E. Fielding, Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jodtrichlorid 851. — Baumann, A., Bestimmung des Ammoniakstickstoffes 858. — Beckurts, H., Bestimmung der Carbolsäure 861; Bestimmung des Phenols 861; Prüfung von acid. carbol. 861. — Blarez, Ch., Sättigung von normaler Arsensäure 850. — Bloxam, Ch. L., Calciumarseniat, Calcium- und Ammoniumarseniat 852. — Dragendorff, G., und S. Salomonowitsch, Gerichtliche Chemie (Myoctonin) 861. — Henry, L., Relative Flüchtigkeit der Methylverbindungen 854. — Hunt, F. St., Das Volumgesetz in der Chemie 849. — Kalischer, Verhalten des Selens zum Lichte 850. — Kauder, G., Eiweifskörper des Blutserums 856. — Keiser, E. H., Volumetrische Zusammensetzung von Stickstoffoxydul und Stickoxyd 850. — Kraut, K., Feuersgefahr durch Salpetersäure 852. — Lecoq de Boisbaudran, Reinigung der Yttererde 853. — Lemoire, G., Reaktion der Ferrisalze u. der Oxalsäure 850. — Nickel, O., Oxalsäurebestimmung im Harn 860. — Nicol, W. W. J., Krystallwasser 849; Krystallwasser in Lösungen 849. — Olszewski, K., Erstarrung von Fluor-, Phosphor- und Antimonwasserstoff 852. — Pohl, J., Bestimmung des Globulins im Harn 861. — Reichardt, E., Bestimmung der Salpetersäure 858. — Schutz gegen das Anlaufen von Metallen 861. — Spring, W., Reaktion von Bariumcarbonat auf Natriumsulfat 849. — Stanley, A., Natriumdichromat 853. — Tacke, B., Bildung von Kohlenoxyd 857. — Toth, Bestimmung des Phenols 861. — Vortmann, G., Anwendung v. Natriumthiosulfat 856; Nachweis von Blausäure 857. — Vulpius, G., Synthese des Thallins 856. — Weiske, H., Stickstoffbestimm. 857.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Lieferung 19 ist soeben erschienen. Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 47. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Novemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Hovestadt, *Zur Geschichte des kritischen Punktes der Kohlensäure.* Die vollständige Einsicht in die Bedeutung des kritischen Punktes verdanken wir ohne Zweifel den umfassenden Versuchen, welche TH. ANDREWS mit der Kohlensäure ausgeführt, und in seiner Abhandlung: „Über die Kontinuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie" (1869) beschrieben hat. Als Vorgänger desselben pflegt man CAGNJARD DE LATOUR, DRION, THILORIER und NATTERER zu nennen. Dabei scheint eine Stelle in FARADAY'S Abhandlung: „On the Liquefaction and Solidification of Bodies generaly existing as Gases", welche Nov. 15. 1844 datiert ist, übersehen zu sein. Dieselbe lautet: „The estimates of the pressure of carbonic acid vapour are sadly at variance; thus, THILORIER says it has a pressure of 26 atmospheres at, —4° Fahr., whilst Addams says that, for that pressure it requires a temperature of 30°. Addams gives the pressure about 27½ atmospheres at 32°, but THILORIER and myself give it as 36 atmospheres at the same temperature. At 50° BRUNEL estimates the pressure as 60 atmospheres, whilst Addams makes it only 34,67 atmospheres. At 86° THILORIER finds the pressure to be 73 atmospheres; at 4° more, or 90°, BRUNEL makes it 120 atmospheres; and at 10° more, or 100°, Addams makes it less than THILORIER at 86°, and only 62,32 atmospheres; even at 150° the pressure with him is not quite 100 atmospheres. *J am inclined to think that at about 90° Cagniard de Latour's state comes on with carbonic acid.* From THILORIER'S data we may obtain the specific gravity of the liquid and the vapour over it at the temperature of 86° Fahr., and the former is little more than twice that of the latter; *hence a few degrees more of temperature would bring them together, and Brunel's result seems to imply that the state was then on,* but in that case Addam's results could only be accounted for by supposing that there was a defiency of carbonic acid."

Es geht hieraus hervor, dafs FARADAY sich den Eintritt des kritischen Punktes ebenso dachte, wie wir heute, und dafs er überdies die kritische Temperatur der Kohlensäure, welche ANDREWS zu 87,7° F. bestimmte, sehr nahe richtig getroffen hat. Münster 5. Nov.

Sigmund v. Wroblewski, *Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.* (Monatsh. **7.** 383 bis 405. [1. Juli.] Krakau.)

William Ramsay und **Sydney Young,** *Über die Natur der Flüssigkeiten.* (Chem. N. **54.** 203—5.)

A. Köpsel, *Über die Bestimmung magnetischer Momente und absoluter Stromstärken mit der Wage. Elektrochemisches Äquivalent des Silbers.* Die Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers ergab die Zahl 0,011 203 5 mit einem mittleren Fehler von 0,1—0,2 p. c. Die Abweichung von der KOHLRAUSCH'schen Zahl 0,011 183 ist aus einem konstanten Fehler zu erklären, dessen Ursachen jedoch bekannt sind und der sich jedenfalls noch beseitigen läfst. (Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 1886. 123—24. Sektion f. Physik.)

W. H. Perkin, *Über die magnetische Rotation von Mischungen aus Wasser mit einigen Säuren aus der Fettreihe mit Alkohol und mit Schwefelsäure.* (Chem. N. **54.** 203. 22. Oktober.)

Lecoq de Boisbaudran, *Fluoreszenz der Manganverbindungen durch das elektrische Effluvium im Vakuum.* (C. r. **103.** 468—71. [6.*] Sept.)

J. Habermann, *Über die Elektrolyse organischer Substanzen.* II. Abhandlung. Der Vf. beschreibt Versuche, welche sich auf eine als Lösungsmittel vielfach verwendete Substanz, den Äthylalkohol und einige seiner Homologen, erstrecken, deren elektrisches Verhalten er unter Einhaltung von verschiedenen Versuchsbedingungen studiert hat.

1. Äthylalkohol und Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen gemischt, werden durch den galvanischen Strom so zersetzt, daſs an der negativen Elektrode Wasserstoff entwickelt wird mit kleinen Beimengungen anderer Gase. Die elektrolysierte Flüssigkeit enthält Acetaldehyd, und bei länger fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharz ähnliche Substanz neben Äthylschwefelsäure.

2. Alkalisch gemachter Alkohol ergab an Zersetzungsprodukten: Wasserstoff, Kohlensäure, in Äther und Alkohol unlösliches Aldehydharz, ein in Äther und Alkohol lösliches Aldehydharz, und in diesem einen dem Zimmtaldehyd zum mindesten sehr nahe stehenden Körper.

3. Äthylalkohol mit Kaliumacetat giebt als direkte Zersetzungsprodukte Wasserstoff. Äthan und äthylkohlensaures Kali:

$$2CH_3.CO_2K + 2C_2H_5.OH = 2CO_3(C_2H_5)K + C_2H_6 + 2H.$$

Demnach erleiden sowohl das Lösungsmittel, als auch der gelöste Körper gleichzeitige Zersetzung. Auſserdem hatten sich noch Kohlensäure und Essigäther gebildet, welche wohl nur als sekundäre Produkte aufzufassen sind.

4. Methylalkohol, Propylalkohol und Butylalkohol mit Kaliumacetat verhalten sich bei der Elektrolyse analog. (Monatsh. **7.** 529—51. August. [15.*] Juli. Brünn, technische Hochschule.)

Lecoq de Boisbaudran, *Fluoreszens der Wismutverbindungen durch das elektrische Effluvium im Vakuum.* Für sich giebt das Wismutsulfat, nachdem es zur Dunkelrotglut erhitzt war, im Dunkeln keine Fluoreszens; setzt man aber von diesem Salze eine sehr geringe Menge zu Calciumsulfat, so erlangt letzteres eine sehr schöne orangerote Fluoreszens. Erhöht man die Menge des Wismutsalzes, so erreicht die Fluoreszens allmählich ein Maximum von Glanz und nimmt dann allmählich wieder ab; doch ist auch in diesem Falle die Menge des Wismuts immer noch sehr gering. Ähnlich verhält sich wismuthaltiges Strontiumsulfat und Bariumsulfat. Die entsprechenden Fluoreszensspektren sind im Originale genau beschrieben. (C. r. **103.** 629—31. [11.*] Oktober.)

J. M. Eder, *Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspektrum.* (Monatsh. **7.** 331—51. Juli. [10. Juni.] Wien, Staatsgewerbeschule.)

J. M. Eder, *Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spektrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisierten Bromsilberplatten.* Mit Abbildungen von fünfzehn Spektren auf zwei Lichtdrucktafeln. (Monatsh. **7.** 429—55. Sept. [8.*] Juli. Wien.)

Karl Schmidt, *Untersuchung über die Reflexion an der Grenze krystallinisch elliptisch polarisierender Media und Vergleichung der experimentell festgestellten Thatsachen mit den Ergebnissen der neueren Theorie.* Durch Reflexion an der Grenze durchsichtiger, elliptisch polarisierender Media bleibt linear polarisiert einfallendes Licht nicht bei allen Inzidenzwinkeln in diesem Zustande. Fällt das Licht in der Nähe des Polarisationswinkels auf, so ist das reflektierte elliptisch polarisiert. Ein Unterschied in der Rotationsrichtung ist bei der Reflexion an links- und rechtsdrehenden Medien aus derselben Substanz nicht vorhanden. Auch die Abnahme und das Anwachsen des Amplitudenverhältnisses der beiden Komponenten findet an beiden Arten in gleicher Weise statt. Die starke Schwächung der einen Amplitude und die damit verbundene starke Drehung der Polarisationsebene scheint eine Eigentümlichkeit dieser Media zu bilden. (Die Beobachtungen an senkrecht zur Axe geschnittenen Quarzplatten ergaben für φ (Einfallswinkel) $=$ $56^0 50'$, $k \left(= \frac{S}{P}\right) = 0,01022$ (JAMIN, Ann. Chim. Phys. **29.** 263); Vf. fand für diesen Winkel $k = 0,0006$.

Der Vf. sucht des weiteren im theoretischen Teile seiner Abhandlung nachzuweisen, daſs die von VOIGT (WIEDEM. Ann. **29.** 873; **21.** 522) benutzten Grenzprinzipien unter

Zugrundelegung seiner Lichttheorie nicht zu einer mit der Erfahrung in Einklang stehenden Lösung der Aufgabe führen, ebenso führe die KETTELER'sche Theorie der Reflexion an isotropen Medien (theoretische Optik, gegründet auf das BESSEL-SELLMEIER'sche Prinzip) zu Widersprüchen mit der Erfahrung. (Inaug.-Diss. 24. Juli 1886. Berlin.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **André**, *Über die Spannung des trocknen Ammoniumdicarbonates.* Die Vff. stellen die Frage auf: „Kann die Spannung des Ammoniaks in der Luft, im Boden und in den natürlichen Wässern, sowie sein Austausch zwischen diesen verschiedenen Mitteln auf die Spannung des freien, in reinem Wasser gelösten Alkalis und auf die Diffusion desselben zwischen einer unwirksamen Atmosphäre und rein wässerigen Lösungen zurückgeführt werden?

Die Frage wird dadurch etwas verwickelt, daſs das Ammoniak in diesen Mitteln nur in sehr geringen Mengen und gemischt mit anderen Verbindungen vorkommt, mit denen es Verbindungen von verschiedener Beständigkeit bilden kann, z. B. Ammoniaksalze und Amide, welche mehr oder weniger leicht durch Wasser und durch Alkalien, seien es freie oder kohlensaure, spaltbar sind. Unter diesen Körpern, welche sich mit dem Ammoniak verbinden können, spielt namentlich die Kohlensäure wegen ihrer auſserordentlichen Verbreitung im Wasser, im Boden und in der Luft eine bedeutende Rolle. Da sie überdies in bedeutend gröſseren Mengen, als das Ammoniak vorkommt, so muſs letzteres fortwährend nach Sättigung mit Kohlensäure und nach Bildung von Ammoniumdicarbonat streben, wenigstens so weit, als es die Gesetze der Dissociation und die Zersetzung des letzteren Salzes innerhalb einer fast unbegrenzten Gasatmosphäre oder einer sehr bedeutenden Menge von Wasser gestatten.

Durch Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak entstehen, je nachdem beide Gase trocken oder mit Wasser gemischt sind, sehr verschiedene Verbindungen und Gleichgewichtszustände. Die trocknen Gase verbinden sich zu dem festen Körper CO_2NH_3, welcher aus 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlensäure entsteht; dies ist sowohl bei überschüssiger Kohlensäure, als auch bei überschüssigem Ammoniak der Fall; eine Thatsache, die hinreichend bekannt ist. Die Vff. haben sie von neuem verifiziert, aber sie gehen weiter nicht darauf ein, da diese Reaktion in der Natur nicht stattfinden kann, wo das Wasser überall zugegen ist.

Bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Kohlensäure bildet sich in der Kälte ausschlieſslich Ammoniumdicarbonat, ($C_2O_4NH_3.H_2O_2$); das ist eine sehr beständige Verbindung, vergleichbar mit den alkalischen Dicarbonaten, wie aus den thermischen Untersuchungen BERTHELOT's (Essay de Méc. Chim. 2. 229 und 246, besonders 232) hervorgeht. Die folgenden Versuche werden zeigen, daſs die Zersetzung des Ammoniumdicarbonates durch Wasser nur sehr langsam mit der Menge des Lösungsmittels, aber in geringem Maſse mit der Dauer der Lösung wächst.

In 25 l Wasser löst sich 1 Äq. (79 g) krystallisiertes Ammoniumdicarbonat bei 15° unter Absorption von —6,85 Cal., an Stelle von —6,2 Cal. bei Anwendung von 6—8 l. Führt man dieselbe Lösung bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure (HCl = 22 l) aus, um jede vorgängige Zersetzung durch Wasser zu verhüten, so beträgt die Absorption —3,86 Cal. Hieraus folgt, daſs die Verdrängung der Kohlensäure durch Salzsäure +2,99 Cal. entwickelt, also für 2 CO_2 gelöst + NH_3 gelöst: +9,5 Cal. Eine ältere Bestimmung des Vf's. ergab +9,7 Cal.

Die obige Lösung (79 g = 25 l) wurde in einen geschlossenen Ballon gebracht, um einen Verlust von Kohlensäure durch Diffusion zu verhüten, und 24 Stunden später maſs man die durch verdünnte Salzsäure entwickelte Wärme gleich +3,42 Cal. Diese Ziffer ist um 0,43 Cal. gröſser, als die vorige, woraus auf eine allmähliche Zersetzung zu schlieſsen ist; dieselbe entspricht aber nur der Abscheidung von $^1/_{25}$ des Ammoniaks, welches in den ersten Momenten in Lösung geblieben war.

Die Vff. teilen hierauf Versuche über die Dissociation des festen krystallisierten Ammoniumdicarbonates mit. Dieselben wurden teils im Barometervakuum, teils in Strömen verschiedener unwirksamer Gase (Luft, Kohlensäure, Ammoniak) ausgeführt. Die ersteren ergaben, daſs die Spannung des wirklich trocknen Salzes sehr gering (kaum 1 mm) ist. Die andere Versuchsreihe wurde in der Weise ausgeführt, daſs man ein bestimmtes Gewicht Salz in eine U-Röhre brachte, welche so lang war, daſs das Salz etwa eine Schicht von 1 dcm Länge bildete. Zuerst wurde trockne Luft (4 l) darüber geleitet, wobei 0,9665 g Salz in drei Stunden bei 18° nur 0,005 g im Gewichte verloren. Bei einem anderen Versuche betrug der Verlust von 0,9761 g in drei Stunden bei 19° 0,0059 g. Im

Kohlensäurestrome verloren 0,5238 g nach vier Stunden bei Anwendung von 101 Gr. 0,001 g, und im trocknen Ammoniakgase nahmen 1,1677 g Salz in $1^1/_2$ Stunden 0,0017 g an Gewicht zu. Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Spannung des Ammoniumdicarbonates in einem unwirksamen Gase, sowie in trockner Kohlensäure und in trocknem Ammoniak aufserordentlich gering ist.

Anders ist das Resultat bei Anwendung von Wasser. Ist letzteres vollkommen gasförmig, so zeigt sich nur wenig Unterschied. Bei einem Versuche mit 2 g Salz und feuchter Luft, welche bei 20° 0,102 g Dampf enthielten, betrug der Gewichtsverlust nach zwei Stunden 0,0035 g. Sobald aber flüssiges Wasser vorhanden war, war der Gewichtsverlust ein beträchtlicherer. 5 g Salz wurden in einer Krystallisationsschale über ein Gefäfs mit flachem Boden gesetzt, welches 10 ccm reines Wasser enthielt. Das Ganze wurde mit einer Glocke bedeckt. Nach 24 Stunden fand man im Wasser 0,1692 g Ammoniak also 15,7 p. c. von der angewendeten Menge aufgelöst. Bei einem zweiten Versuche nach drei Tagen 23,1 p. c., bei einem dritten Versuche nach drei Tagen 31,2 p. c., und bei einem vierten Versuche nach fünf Tagen 39,2 p. c. Bei dieser Gewichtsabnahme des Ammoniumdicarbonates ändert sich übrigens dessen Zusammensetzung nicht, und ebensowenig zerfliefst es. (C. r. **103**. 665—71. [18.*] Okt.)

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Zersetzung des Ammoniumdicarbonates durch Wasser und über die Diffusion seiner Komponenten durch die Atmosphäre.* Die Vff. wendeten zwei Lösungen an: die eine war fast gesättigt, die andere achtfach verdünnt. Die konzentrierte Lösung enthielt im Liter ungefähr 124 g Salz, sie verlor aber in Berührung mit Luft rasch $^1/_{12}$ ihrer Kohlensäure. Die Analyse ergab in 25 ccm Flüssigkeit 1,591 g CO_2 und 0,665 g NH_3. Hiernach berechnet sich das Äquivalentverhältnis R = 1,85. Diese 25 ccm Flüssigkeit wurden in ein Gefäfs mit flachem Boden gegossen, dessen Oberfläche gleich 70 qcm war. Es wurde dann in einem geschlossenen Raume über eine Schale, welche 25 ccm destilliertes Wasser enthielt, gestellt. Das Luftvolum des ganzen Gefäfses betrug 722 ccm.

In dieser Weise richtete man mehrere Versuche her.

	1. Gefäfs	2. Gefäfs
Anfang		
	25 ccm: CO_2=1,591; NH_3=0,665; R=1,85	25 ccm: reines Wasser
Nach 2 Tagen		
	25 ccm: CO_2=1,1520; NH_3=0,5556; R=1,60	25 ccm: CO_2=0,3122; NH_3=0,1104; R=2,1
	{CO_2 zusammen in beiden Gefäfsen = 1,4651; NH_3 = 0,666	
	{CO_2 in der Luft (ber.) = 0,1249; NH_3 Spur	
Nach 5 Tagen		
	25 ccm: CO_2=0,9584; NH_3=0,4544; R=1,62	25 ccm: CO_2=0,4682; NH_3=0,2086; R=1,73
	{CO_2 zusammen in beiden Gefäfsen = 1,4266; NH_3 = 0,6626	
	{CO_2 in der Luft (ber.) = 0,1644; NH_3 sehr gering	
Nach 8 Tagen		
	25 ccm: CO_2=0,7998; NH_3=0,3778; R=1,63	25 ccm: CO_2=0,6173; NH_3=0,2866; R=1,9
	{CO_2 zusammen in beiden Gefäfsen = 1,4171; NH_3 = 0,6644	
	{CO_2 in der Luft (ber.) = 0,174; NH_3 sehr gering.	

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da aus den Beobachtungen hervorgeht, dafs nach genügend langer Zeit die Verteilung eine gleichmäfsige sein wird. Man sieht aber, dafs nach zwei Tagen $^1/_6$, nach fünf Tagen $^1/_3$ des Ammoniaks aus einem Gefäfse in das andere übergegangen ist. Die Kohlensäure geht anfänglich in einem gröfseren Verhältnisse über, als das Ammoniak, und die absorbierende Flüssigkeit enthält die beiden Gase zuerst in dem Verhältnisse des Dicarbonates. Dasselbe wird sich nachher auch bei verdünnten Flüssigkeiten zeigen.

Es scheint demnach, dafs das reine Wasser in einer Atmosphäre, welche kleine Mengen Ammoniak und eine etwas gröfsere Menge Kohlensäure enthält, zunächst Dicarbonat zu bilden scheint. Dies erklärt sich durch die weit gröfsere Spannung der Kohlensäure in der Atmosphäre, infolge ihrer geringeren Löslichkeit.

Was die Verteilung der beiden Gase für sich zwischen dem Wasser und der umgebenden Atmosphäre betrifft, so ist das Verhältnis des Wasservolums zu dem der Luft 1 : 14,6. Wenn die ganze Kohlensäure zwischen diesen beiden Räumen nach dem Gesetze von Dalton verteilt worden wäre, so könnte nur $^1/_{18}$ in den Flüssigkeiten bleiben. In der That hielten letztere aber selbst nach acht Tagen noch $^8/_9$ zurück, und nur $^1/_9$ war

in die Atmosphäre übergegangen. Ebenso verhält es sich mit dem Ammoniak. Nach den Löslichkeitsverhältnissen des Ammoniaks hätte die umgebende Atmosphäre ungefähr den 45. Teil des Gases, also 0,014 g aufnehmen müssen; in Wirklichkeit stieg diese Menge nach acht Tagen aber nur auf 0,002—0,003 g.

Hieraus folgt, dafs für die Diffusion des Ammoniaks aus Luft in Wasser bei Gegenwart eines Überschusses von Kohlensäure die Gesetze nicht angewendet werden können, welche für den Austausch der Gase bei Abwesenheit eines Körpers, der sich mit dem Ammoniak verbinden kann, gelten. In jenem Falle bleibt im Wasser immer eine relativ beträchtlichere Menge zurück, als die Rechnung giebt.

Die Geschwindigkeit der Diffusion des reinen Ammoniaks ist gleichfalls sehr verschieden von derjenigen, welche das mit Kohlensäure associierte Ammoniak zeigt. Um hierüber Aufschlufs zu erlangen, wurden folgende Versuche gemacht:

1. 25 ccm der konzentrierten Lösung (CO_2 = 1,591 und NH_3 = 0,665), und 25 ccm reines Wasser.
2. 25 ccm derselben Lösung und 25 ccm titrierte Schwefelsäure.
3. 25 ccm reine Ammoniaklösung mit einem Ammoniakgehalte von 0,627 g und 25 ccm reines Wasser.
4. 25 ccm derselben Ammoniaklösung und 25 ccm titrierte Schwefelsäure.

Der Luftraum betrug etwa 722 ccm.

Folgendes sind die Resultate nach 20 Stunden bei einer Temperatur von 18—20°. Es wurde nur das Ammoniak bestimmt.

I. Konzentrierte Lösung von Ammoniumdicarbonat: 25 ccm.

	1. Gefäfs	2. Gefäfs	Atmos.
Anfangszustand NH_3 =	0,658 g	0,033	Spur
20 Std.: bei Gegenwart von Wasser, 25 ccm . .	0,625 g	0,00	0,0
20 Std.: „ von titrierter Säure, 25 ccm	0,609 g	0,048	

II. Reine Ammoniaklösung: 25 ccm.

Anfangszustand NH_3 =	0,627 g	0,0	0,0
20 Std.: bei Gegenwart von Wasser, 25 ccm . .	0,309 g	0,306	0,012
20 Std.: „ von titrierter Säure, 25 ccm	0,011 g	0,617	Spur.

Nach 20 Stunden war also die Verteilung des reinen Ammoniaks zwischen den beiden mit Wasser gefüllten Gefäfsen nahezu gleichförmig, und die in die Atmosphäre übergegangene Menge entsprach den Löslichkeitsverhältnissen. Dagegen war in derselben Zeit aus der Lösung des Dicarbonates nur etwa $^1/_{20}$ in das mit reinem Wasser gefüllte Gefäfs übergegangen, und in der Atmosphäre befanden sich nur Spuren.

Die Versuche mit titrierter Schwefelsäure zeigen, dafs dieselbe einen durchaus verschiedenen Einflufs auf die Lösung des Dicarbonates und die des reinen Ammoniaks ausübt. Letztere enthält nach 20 Stunden nur noch etwa $1^1/_2$ der ursprünglichen Menge, während die Lösung des Dicarbonates in derselben Zeit an die Schwefelsäure kaum mehr Ammoniak abgegeben hat, als an reines Wasser.

Dies ist ein neuer Beweis für die geringe Spannung dieses Alkalis bei Gegenwart eines Überschusses von gasförmiger Kohlensäure. Mit verdünnteren Lösungen sind die Resultate noch auffälliger.

Die Lösung enthielt in 25 ccm ungefähr 0,400 g krystallisiertes Dicarbonat; das Äquivalentverhältnis zwischen Säure und Alkali betrug etwa 2 : 1.

		1. Gefäfs	2. Gefäfs	Atmosphäre (722 ccm)
Anfangszustand: 25 ccm enthaltend:	CO_2	0,2257 g	25 g reines Wasser	0,0
	NH_3	0,0842 g		
Äquivalentverhältnis . .		2 nahezu		
Nach 20 Stunden:	CO_2	0,1409 g	0,0115 g	0,0433 g
	NH_3	0,0669 g	0,0173 g	Spur
Äquivalentverhältnis . .		1,6	1,9	
Nach 5 Tagen:	CO_2	—	0,0769 g	—
	NH_3	0,0522 g	0,0325 g	Spur
Äquivalentverhältnis . .		1,84		

		1. Gefäfs	2. Gefäfs	Atmosphäre (722 ccm)
Nach 7 Tagen:	CO_2	0,1015 g	0,0867 g	0,0375 g
	NH_3	0,0456 g	0,0382 g	Spur
Äquivalentverhältnis . .		1,76	1,76.	

Das Verhältnis einer Ammoniaklösung von gleichem Titer ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

Die beiden Flüssigkeiten (25 ccm) wurden einerseits neben reines Wasser (25 ccm) und andererseits neben Schwefelsäure gesetzt, in einem geschlossenen Raume von 722 ccm Luftinhalt bei 18—20°; Dauer des Versuches 20 Stunden.

I. Verdünnte Lösung des Ammoniumdicarbonates.

	1. Gefäfs	2. Gefäfs
Anfangszustand NH_3	0,084 g	0,0 g
Bei Gegenwart von Wasser 25 ccm . .	0,075	0,010
Bei Gegenwart von titrierter Säure, 25 ccm .	0,073 g	0,010 .

II. Reine Ammoniaklösung.

	1. Gefäfs	2. Gefäfs	Atmos.
Anfangszustand NH_3	0,083 g	0,0 g	0,0
Bei Gegenwart von Wasser, 25 ccm .	0,041	0,040	0,002
Bei Gegenwart von titrierter Säure, 25 ccm	0,010	0,074	Spur.

Diese Resultate stimmen in jeder Hinsicht mit denen überein, welche mit einer konzentrierteren Lösung erhalten worden waren. Das Ammoniaksalz war selbst nach vierzehn Tagen zwischen beiden Gefäfsen noch nicht gleichmäfsig verteilt.

Diese Versuche zeigen in ihrer Gesamtheit, dafs bei Gegenwart von Kohlensäure der Transport des Ammoniaks durch die Atmosphäre bis zu einer wässerigen Lösung hin nach ganz anderen Gesetzen erfolgt, als der Transport des Ammoniaks bei Gegenwart eines unwirksamen Gases. Während derselbe im letzteren Falle nach den Spannungsgesetzen wässeriger Ammoniaklösungen von statten geht, hängt er bei Gegenwart von Kohlensäure hauptsächlich von der relativen Spannung der letzteren in der Flüssigkeit und in der Atmosphäre ab. Mit anderen Worten: die Zersetzung des Ammoniumdicarbonates vom Wasser wird durch die Diffusion der Kohlensäure geregelt, und dieser entspricht auch der Transport des Ammoniaks. (C. r. **103.** 716—21. [18.*] Okt.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Laurent, *Über die Mikroben des Bodens.* Um den Einflufs der Nitrifikationsfermente auf die Vegetation zu studieren, nahm der Vf. gleich grofse Töpfe, welche durch einen mit einem Loche versehenen Deckel verschlossen waren. Diese wurden gefüllt: 1. mit natürlichem Boden, 2. mit sterilisiertem (auf 140° erhitzten) Boden, welchem Bakterien des Bodens beigemischt waren, 3. mit sterilisiertem Boden, 4. mit sterilisiertem Boden unter Zusatz von Düngesalzen. Alle vier Töpfe wurden mit Buchweizen besäet, welcher zuvor durch 20 Minuten langes Einweichen in einer Sublimatlösung von 1 : 500 sterilisiert war, und dann in sterilisiertem Wasser zum Keimen gebracht. Die Öffnungen der Topfdeckel waren bis dahin mit Baumwollstöpseln verstopft. Nachdem die Pflanzen in allen vier Töpfen zur Reife gekommen waren, wurden die Körner gezählt. Die erste Reihe lieferte 94,6, die zweite 96, die dritte 23 und die fünfte 66. Die dritte Reihe ist also hinter den anderen ganz aufserordentlich zurückgeblieben, woraus sich der günstige Einflufs niederer Organismen in Böden, welche organische Substanzen enthalten, ergiebt. (Ann. agron.; Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 327—28.)

Pfeffer, *Über Stoffaufnahme in die lebende Zelle.* Verschiedene Anilinfarben werden in die lebende Zelle aufgenommen und, wo Bedingungen geboten sind, in erheblichem Grade gespeichert. Zu diesen Anilinfarben gehört *Methylenblau,* an welches der Vf. anknüpft. Die Speicherung ist dadurch bedingt, dafs sich eine Farbstoffverbindung in der Zelle bildet, die zum teil gerbsaures Methylenblau ist. Nach der Anhäufung verbleibt der Farbstoff entweder in der lebenden Zelle oder wandert in das umgebende Wasser aus.

Solche Exosmose läfst sich aber auch durch Einwirkung von Citronensäure dann erzielen, wenn der Farbstoff normal nicht exosmiert. Diese direkt beobachteten Vorgänge von Anhäufung und Auswanderung der Farbstoffe sind geeignet, die analogen Vorgänge verständlich zu machen, welche Nährstoffe in der Pflanze bieten.

Noll schliefst hieran die Mitteilung, dafs er nach Bekanntwerden der interessanten Befunde des Vf's. die gleichen Erscheinungen beobachtet, dafs sich ein Farbstoff, Chrysoidin, auch besonders bei diesen Versuchen bewähre, und dafs es speziell bei Elodea canadensis präformierte Körperchen seien, die sich damit färbten.

Vf. erwidert hierauf, dafs sich von präformierten Körpern allgemein die Gerbsäureblasen und in einzelnen Fällen auch kleine, vakuolenähnliche Räume im Protoplasma färben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 302. Tübingen.)

J. Wollheim, *Chemische Untersuchungen über den Chlorophyllfarbstoff.* So genau wir jetzt über die spektralanalytischen Eigenschaften der Chlorophyllgruppe orientiert sind, so haben doch die zahlreichen chemischen Arbeiten über das Chlorophyll meist ungenügende und zweifelhafte Ergebnisse gehabt. Es ist nicht einmal gelungen, bei einem der dargestellten Präparate dessen chemische Individualität zu erweisen. Vf. hat einige derselben experimentell geprüft. Das Hansens'sche „Reinchlorophyll" ist unreines Alkalichlorophyll, wie er, Vf., aus der Konstanz des nicht entfernbaren Aschengehaltes (kohlensaures Natron), sowie durch die in verschiedenen Stadien der Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektrallinien in Bestätigung der Angaben Tschirch's nachzuweisen in der Lage ist. Ebenso hat die Vorschrift Sachsse's zu einem nur etwas weniger zersetzten Natriumchlorophyll geführt. Einen konstanten, nicht entfernbaren Aschenrückstand an ZnO hat auch das von Tschirch aus Chlorophyllan und Zinkstaub dargestellte Präparat. Man erhält dasselbe übrigens auch bei Anwendung von Zinkoxyd. In Erkenntnis der zeitigen Unmöglichkeit, auf direktem Wege zum isolierten Farbstoffe zu gelangen, hat Vf. es für das Erspriefslichste gehalten, an die Arbeiten von Tschirch anknüpfend, die Erlangung eines Derivates des Farbstoffes in reinem Zustande zu versuchen. Von diesem sollte dann womöglich zu Körpern gelangt werden, die das gleiche Spektrum wie das Blatt gaben. Übrigens hat Vf. mittels Ammoniakalkohol einen Chlorophyllauszug erhalten, der ein solches Reinchlorophyllspektrum giebt.

Das Hoppe-Seyler'sche Chlorophyllan ist nicht einwandfrei in bezug auf Reinheit und chemische Individualität. Auch die von Tschirch vorgeschlagene Bariumverbindung hat sich wegen schwieriger Reindarstellung als für den vorliegenden Zweck ungeeignet erwiesen, ebenso die von demselben Forscher dargestellten Phyllopurpurinverbindungen. Eine der letzteren hat Vf. in einen roten und in einen violetten Farbstoff gespalten. Er hat bei diesen Arbeiten, namentlich bei Darstellung einer Calciumchlorophyllverbindung Gelegenheit gehabt, zu konstatieren, dafs Eisen nicht notwendiger Bestandteil der Körper der Chlorophyllgruppe ist. Er stellt über diese Frage jetzt noch besondere Versuche an und teilt mit, dafs es ihm gelungen sei, die *Phyllocyaninsäure*, das durch Behandeln des Chlorophyllans mit Salzsäure und nachheriges Ausfällen entstehende Chlorophyllderivat, unter Modifikation der von Tschirch gegebenen Darstellungsweise absolut rein zu gewinnen. Die Darstellungsweise bürgt für Abwesenheit aller die Chlorophyllkörper sonst begleitenden Substanzen. Gelegentlich hat er auch ein Oxydationsprodukt des Körpers, einen schönen roten, der Phyllocyaninsäure spektroskopisch und chemisch sehr nahe stehenden Farbstoff gefunden.

Die erhaltene Phyllocyaninsäure enthält absolut kein Eisen und ist aschenfrei. Mit Zinkoxyd giebt der Körper die entsprechende Zinkoxydverbindung. Die Elementaranalyse gab für beide Körper die relativ gleichen Resultate. Danach enthält die Phyllocyaninsäure C = 64,4 p. c., H = 8,6 p. c., N = 7,6 p. c., O = 19,4 p. c. Die Zinkoxydasche betrug 13,8 p. c. Hieraus hat Vf. die empirische Formel der Phyllocyaninsäure bestimmt mit $C_{28}H_{47}N_3O_6$.

Ganz besonders macht er darauf aufmerksam, dafs einerseits sich das Spektrum der reinen Phyllocyaninsäure identisch erweise mit dem des Chlorophyllans, andererseits auch die salzsaure Lösung des reinen *Phyllocyanins* ein identisches Spektrum zeigt mit der alkoholischen Lösung 1. seines Zinkphyllocyanins (B-Chlorophyll Tschirch's), 2. des Zinkchlorophyllans und, das Wichtigste, die Verschiebung gegen Rot bei dem letzteren abgerechnet, dem Blattspektrum. (Tagebl. der Naturf.-Vers. z. Berlin 1886. 195—97. Berlin.)

Hellriegel, *Welche Stickstoffquellen stehen der Pflanze zu Gebote?* Die Gramineen sind mit bezug auf ihre Stickstoffnahrung auf den Boden allein angewiesen. Die einzige Form, in der sie den Stickstoff aufnehmen, ist die der salpetersauren Salze. In dieser Form ist der Stickstoff für die Gramineen direkt assimilierbar, und seine Wirkung quantitativ, d. h. die Produktion steht immer in geradem Verhältnisse zur gegebenen Menge

Salpeterstickstoff. Die Cruciferen, Chenopodiaceen und Polygoneen verhalten sich den Gramineen gleich (näher geprüft der weiſse Senf, Rübsam, Zuckerrüben und gemeiner Buchweizen).

Die Papilionaceen sind mit dem Bezuge der Stickstoffnahrung nicht auf den Boden angewiesen. Die Stickstoffquellen, welche die Atmosphäre bietet, können allein schon genügen, dieselben zu einer normalen, ja üppigen Entwicklung zu bringen. Es sind nicht die in der Luft vorhandenen geringen Mengen gebundenen Stickstoffes, welche die Ernährung der Papilionaceen bewirken, sondern der elementare Stickstoff der Atmosphäre tritt hierbei in Mitwirkung; und zwar stehen mit der Assimilation desselben die sogen. Leguminosenknöllchen in direkter Beziehung. Leguminosenknöllchen und Wachstum der Papilionaceen in stickstofffreiem Boden lassen sich willkürlich hervorrufen durch Zusatz von geringen Mengen Kulturboden und verhindern durch Ausschluſs von Mikroorganismen. Bei verschiedenen Papilionaceenarten wirkt nur der Zusatz von gewissen Bodenarten Knöllchen bildend und Wachtum fördernd. Salpetersaure Salze werden zwar auch von den Papilionaceen assimiliert, ob aber eine ganz normale Entwicklung der Pflanzen allein mit Hilfe derselben möglich ist, erscheint noch fraglich. ((Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 290.)

Gilbert, *Einige neue Ergebnisse, betreffend die Stickstoffquellen der Pflanze.* Zuerst weist der Vf. auf früher bereits veröffentlichte Resultate hin, welche zeigen, daſs der Boden bis zu einer erheblichen Tiefe nach einer Ernte viel weniger Salpetersäure enthält als vor derselben. Dies war der Fall sowohl bei Leguminosen, als bei Gramineen und anderen Pflanzen. Ferner zeigte der Vf., daſs die Leguminosen mit tiefen Wurzeln weniger Salpetersäure im Boden zurückließsen, als solche mit flachen Wurzeln. Dann giebt Vf. Zahlen über neue Resultate, welche diesen Punkt ebenfalls sehr deutlich illustrierten, durch den Vergleich der Menge Salpetersäure im Boden, auf welchem schwach bewurzelter Weiſsklee und andererseits stark und tief bewurzelte Luzerne gewachsen waren. Bei einigen dieser Versuche schien es, daſs der ganze geerntete Stickstoff möglicherweise seine Quelle in der Salpetersäure des Bodens hatte, in anderen Fällen schien dies unannehmbar. Hiernach entstand die Frage, ob die Pflanzen den organischen Stickstoff des Untergrundes aufzunehmen vermögen, da bei einigen Versuchen die Oberkrume reicher und nicht ärmer durch die Ernte geworden war.

Es ist klar, daſs dieser Stickstoff entweder aus der Atmosphäre oder aus dem Untergrunde stammte. In bezug auf den Untergrund weist Vf. darauf hin, daſs es zwar sicher nachgewiesen ist, daſs die chlorophyllhaltigen Pflanzen lösliche, stickstoffhaltige organische Stoffe aufzunehmen vermögen, in keiner Weise jedoch auch unlösliche, wie sie im Untergrunde vorwalten. Vf. untersuchte die Einwirkung der Wurzeln und verdünnter organischer saurer Lösungen auf Oberkrume und Untergrund. Er wies auf die Versuche von Frank hin, welche, worauf er schon früher hingewiesen hatte, feststellten, daſs Pilze stickstoffhaltige organische Stoffe des Bodens aufzunehmen vermögen. Darauf behandelte Vf. die Frage von der Einwirkung der Knöllchen, welche häufig an den Wurzeln der Leguminosen gefunden sind, und bezieht sich auf die Resultate von Berthelot. Bei der ganzen Frage wäre folgendes zu erforschen:

1. Wird freier Stickstoff unter dem Einflusse von Mikroorganismen, wie sie von Berthelot vermutet werden, aus dem Boden aufgenommen? In bezug auf diesen Punkt weist Vf. auf die Thatsache hin, daſs in Summa 20 000 Pfd. Stickstoff pro Acre in unlöslichen Verbindungen in Ober- und Untergrund bis zu einer Tiefe von etwa $2^3/_4$ m nachgewiesen sind.

2. Wird freier Stickstoff von den Pflanzen selbst aufgenommen, wie früher von Ville und anderen vermutet worden ist, und

3. Existieren Stickstoffverbindungen in dem Untergrunde, welche nicht von Gramineen und einigen anderen Pflanzen verwertet werden können, aber wohl unter dem Einflusse der sauren Ausscheidungen gewisser anderer Wurzeln, oder der Wurzelknötchen, oder von Pilzen?

Im übrigen glauben Viele, daſs die Thatsachen deutlich beweisen, daſs die Leguminosen mehr Stickstoff als Salpetersäure aufnehmen. Andererseits geben sie zu, daſs bei mehreren Versuchen Salpetersäure sicherlich eine ungenügende Stickstoffquelle bietet. Andere Quellen erscheinen noch ungewiſs und sind deshalb noch zu erforschen.

In der sich anschlieſsenden Diskussion über die Stickstofffrage weist König darauf hin, daſs nicht nur Platinschwarz (Landolt) Ammoniak in Salpetersäure überzuführen vermöge, sondern, daſs auch in ganz verdünnten Ammoniaklösungen (0,7 pro Mille) Oxydation stattfinde, wenn dieselben auf groſse Flächen verteilt werden (Asbest, Filtrierpapier.) (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 331—32. Rothamsted.)

J. **Nessler**, *Über den Wert badischer Torfe als Streu und Düngematerial und über die Löslichkeit des im Torf enthaltenen Stickstoffes.* (Landw. Vers.-Stat. **33.** 1—10.)

Joseph Fletcher, *Über die Löslichkeit der in den Thomasschlacken enthaltenen Phosphorsäure.* (Chem. N. **54.** 5—6.)

A. **Stutzer**, *Der Chilisalpeter, seine Bedeutung und Anwendung als Düngemittel.* (Eine preisgekrönte Schrift, auf Grundlage der Arbeiten des Preisrichtercomités, sowie unter teilweiser Berücksichtigung der gleichfalls prämiierten Konkurrenzschrift von Prof. A. Damseaux zu Gembloux, bearbeitet und herausgegeben von Prof. Dr. Paul Wagner.) (Biederman's C.-Bl. für Agrikulturchemie 1886. 585; Scheibler's N. Z. **17.** 201—204. 209—211.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. **Rammelsberg**, *Über einen neuen Fall von Isomorphie zwischen Uran und Thorium.* (Mathem.-Naturw. Mitt. der Berl. Akad. 1886. Hft. 7. 397—400.)

A. **Gawalowsky**, *Bittersalz als Absonderungsprodukt einer Schwefelquelle.* Die in nadelförmigen Krystallen aus einer italienischen Schwefelquelle sich absetzende Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

Magnesiumsulfat ($MgSO_4$ + 7 aq)	78,11 p. c.
Calciumsulfat ($CaSO_4$ + 2 aq)	0,578
Magnesiumhydrat	3,44
Calciumhydrat	2,375
Magnesiumsilikat ($Mg.3SiO_2$)	4,327
Eisenoxyd und Thonerde	0,383
Feuchtigkeit	6,884.

(Ztschr. f. Mineralwasserfabr. **3.** 177—78.)

P. **Soltsien**, *Quecksilbergehalt asturischer Zinkblende.* Im vorigen Jahre untersuchte Vf. eine asturische Zinkblende von Aviles, welche aus sehr schönen, durchscheinenden, kolophoniumartigen Stücken bestand. Dieselbe enthielt neben Schwefelzink hauptsächlich Eisen, ein wenig Kupfer und merkwürdigerweise auch Quecksilber. Während in den rheinischen und schwedischen Zinkblenden der Quecksilbergehalt nach den vorliegenden Angaben sich nur auf 0,02 p. c. belaufen soll, fanden sich in einer Durchschnittsprobe der asturischen Blende 0,135 p. c. Hg, also wesentlich mehr. Es würde mithin sehr vorteilhaft sein, auch bei Verarbeitung spanischer Zinkblenden das Quecksilber zu berücksichtigen. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 800.)

A. **Hilger** und K. **Lampert**, *Über Verwitterungsprodukte des Granits von der Luisenburg im Fichtelgebirge.* (Landw. Vers.-Stat. **33.** 161—69.)

Kleine Mitteilungen.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, von G. Dragendorff. VI. *Lobelienalkaloide*, von G. Dragendorff (Vf.) und Herm. von Rosen. Bei Untersuchung einer großen Quantität des Krautes der in Ostindien wachsenden Lobelia nicotianaefolia hat sich herausgestellt, daß in diesem Kraut neben dem schon aus Lobelia inflata abgeschiedenen *Lobeliin* ein zweites Alkaloïd vorkommt. Es lag nahe, die Wirkungen des letzteren mit denen des Lobeliins zu vergleichen und dabei auch die bisher veröffentlichen Versuche, welche Ott (Philadelphia Med. Times 1875) mit dem Lobeliin ausgeführt hat, zu wiederholen. Über die Ergebnisse der Analyse der Lobelia nicotianaefolia wird in einem anderen Aufsatze gesprochen werden, hier nur die Bemerkung, daß das Lobeliin, wie schon früher angegeben worden ist[1], sich aus ammoniakalisch gemachten wässerigen Auszügen durch Ausschütteln mit Petroläther isolieren läßt, während das zweite, bisher nicht bekannt gewesene Alkaloïd, welches übrigens auch in der Lobelia inflata aufgefunden wurde, sich schon in geringer Menge aus saurer, besser aus ammoniakalischer wässeriger Lösung

[1] Vergl. Zalewsky „Unters. über das Coniin in gerichtl.-chem. Beziehung". Diss. Dorpat 1869 und Dragendorff „Beitr. zur gerichtl. Chemie". St. Petersburg, Schmitzdorff, 1871.

durch Chloroform ausschütteln läfst. Benzin scheint aus sauren und ammoniakalischen Auszügen nur wenig des zweiten Alkaloïds aufzunehmen. Da keine guten Farbenreaktionen für beide Lobeliaalkaloide bekannt sind, und selbst die früher von DRAGENDORFF beobachtete Rotfärbung des salzsauren Lobeliins mit FRÖHDE's Reagens wahrscheinlich noch einer Verunreinigung desselben zukommt, so konnten zum Nachweis der beiden Alkaloïde neben ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel nur ihre Reaktionen gegen Gruppenreagenzien Verwendung finden.

Der Vf. knüpft hieran ausführliche Mitteilungen über die physiologischen Wirkungen der beiden Alkaloïde, wobei sich keine wesentlichen Differenzen herausstellten. (Dissertation Dorpat 1886; Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25.** 358—58.) — VII. *Über Thallin,* von G. DRAGENDORFF (Vf.) und EDM. BLUMENBACH. Das Thallin, so wie es im Handel vorliegt, stellt das wein-, salz- oder schwefelsaure Salz des Tetrahydroparachinanisols dar; zu den folgenden Versuchen wurde ausschliefslich das Sulfat der letztbezeichneten Base verwendet. Über seine Schicksale im Tierkörper war wenig bekannt; v. JAKSCH hat aber darauf aufmerksam gemacht (Ztschr. f. klin. Med. **8.** 442 und 517), dafs nach internem Gebrauche des Mittels der Harn dunkel grünlichbraun gefärbt erscheine, dafs Eisenchlorid ihn purpurrot färbe, und dafs Äther dem nicht angesäuerten Harn beim Ausschütteln einen Eisenchlorid grün, dem angesäuerten einen Eisenchlorid rot färbenden Bestandteil entziehe.

Bei den Versuchen, Thallin durch die bei DRAGENDORFF's Untersuchungsverfahren verwendeten Lösungsmittel auszuschütteln, beobachtete BLUMENBACH, dafs es aus sauren wässerigen Lösungen (1 : 10 000) nicht durch Petroläther, höchstens spurweise durch Benzin, Chloroform und Äther entzogen werde. Aus ammoniakalischen wässerigen Solutionen ging es nur in geringen Mengen in Petroläther, leichter in Benzin, Chloroform und Äther über. Bei Bearbeitung von Mischungen und Organen wurde deshalb das Thallin den gehörig vorbereiteten wässerigen Lösungen, nachdem diese zum Zweck der Reinigung sauer mit Petroläther behandelt und darauf mit Ammoniak übersättigt waren, durch Ausschütteln mit Benzin entzogen In Mischungen mit Harn, welche keiner weiteren Vorbereitung bedurften, konnten noch von 0,001 g Thallin, welche in 100 ccm der Flüssigkeit vorlagen, deutliche Reaktionen erhalten, aus reinem Harn aber nichts isoliert werden, was in den wesentlichsten Reaktionen mit Thallin übereinstimmte. Ähnlich ging es mit Blut- und Speisebreimischungen, welche zuvor der in I beschriebenen Alkoholbehandlung unterworfen gewesen. Auch hier wurden von 0,001 g in 100 ccm noch schwache, von 0,005 g deutliche Thallinreaktionen erlangt.

Unter den Reaktionen des Thallins steht diejenige mit Eisenchloridsolution obenan; die charakteristische Grünfärbung, welche dieses Reagens bewirkt, und welche Anlafs zu dem Namen Thallin gegeben hat, tritt noch bei Verdünnungen 1 : 10 000 deutlich und auch bei 1 : 100 000 erkennbar ein. Goldchlorid bewirkt gleichfalls in Thallinlösungen grüne Färbung, welche ebenso bis zu Verdünnungen 1 : 100 000 erkennbar. Auch Silbernitrat, Chromsäure, Chlorwasser, Quecksilberoxydnitrat, Chlorkalklösung, Kaliumeisencyanid bewirken grüne Färbungen; die beiden letzterwähnten Reagenzien müssen aber in angesäuerter Lösung angewendet werden. Jodwasser und Jodjodkalium färben Thallinlösungen dunkelbraun, dann schmutziggrün, Platinchlorid gelbgrün, rauchende Salpetersäure (beim Erwärmen) rot. Auch beim Übergiefsen des trockenen Thallins mit konzentrierter Schwefelsäure und dann folgendem Zusatz von Salpetersäure, desgleichen Einwirkung des Dampfes rauchender Salpetersäure auf Thallin sieht man Rotfärbung. Zucker und konzentrierte Schwefelsäure liefern mit Thallin rote Mischungen, während Vanadinschwefelsäure Thallin mit grüner Farbe löst. Zinnchlorürlösung, desgleichen Phosphorwolframsäure bewirkten in den Solutionen des Thallins weifsen, Kaliumwismutjodid orangeroten, Kaliumquecksilberjodid gelben, Kaliumkadmiumjodid blafsrosa, Nitroprussidnatrium grünblauen, Pikrinsäure gelben, Phosphormolybdänsäure grüngelben, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure grünblau werdenden Niederschlag. Die Empfindlichkeit der Mehrzahl dieser letzterwähnten Reaktionen ist aber keine sehr grofse. Manche derselben werden erst in einprozentiger Lösung deutlich erkannt.

Bezüglich der Resultate der Tierversuche, über welche DRAGENDORFF berichtet, sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **23.** 358—61.)

Die Verseifungsäquivalente von fetten Ölen, von A. H. ALLEN. Der Vf. stellt eine Reihe von Ölen zusammen mit den bei ihnen nach der KÖTTSDORFER'schen Methode erhaltenen Analysenzahlen, indem er den Prozentsatz der Normalkalilauge, welche für die Verseifung erforderlich ist, angiebt und als Verseifungsäquivalent denjenigen Wert bezeichnet, welcher erhalten wird, wenn man diese Menge Kalilauge in 5610 = (39,1 + 16 + 1) 100 dividiert. Dieses Verseifungsäquivalent bezeichnet daher die Anzahl von Grammen eines Öles, welches durch 1 l Normalalkali verseift werden würde. Bei den Glyceriden ist das Verseifungsäquivalent $^1/_3$ des Molekulargewichts, bei den einatomigen Äthern, wie sie z. B. in Wallratthran und Bienenwachs vorliegen, ist das Verseifungsäquivalent identisch mit dem Molekulargewicht.

Betrachtet man die Zahlen der nachstehenden Tabelle, so ersieht man, dafs die Öle der Gruppe A, da sie aus Oleïnen mit verhältnismäfsig wenig Stearin oder Palmitin bestehen, be-

Ölart	Prozent KOH	Verseifungsäquivalent
A. Oleïne.		
Schweinefett	19,1 —19,6	285—296
Olivenöl	19,1 —19,6	
Mandelöl (süfses)	19,47—19,61	
Erdnufsöl	19,13—19,66	
Sesamöl	19,00—19,24	
Baumwollsamenöl	19,10—19,66	
B. Rübölklassen.		
Rüböl	17,02—17,64	313—330
Senföl	17,4 —17,5	
Kohlsaatöl	17,52	
C. Trockne Pflanzenöle.		
Leinöl	18,74—19,52	286—300
Mohnöl	19,28—19,46	
Hanfsaatöl	19,31	
Wallnufsöl	19,60	
D. Fischöle:		
Leberthran	18,51—21,32	250—303
Maifischöl	19,20	
Pilchardöl	18,6 —18,75	
Robbenthran	18,9 —19,6	
Walfischöl	19,31	
Meerschweinöl	21,6 —21,88	
E. Butterklasse:		
Butterfett	22,15—23,24	241—253
Kokosnufsfett	24,62—26,84	209—255
Palmnufsöl	22,00—24,76	
F. Stearine:		
Schmalz	19,20—19,65	277—294
Talg	19,32—19,80	
Bratenfett	19,65—19,70	
Butterin	19,35—19,65	
Gänsefett	19,26	
Knochenfett	19,09—19,71	
Palmöl	19,63—20,25	
Kakaobutter	19,98	
G. Flüssige Wachsarten:		
Wallratthran	12,34—14,74	380—454
H. Feste Wachsarten:		
Wallrat	12,73—13,04	432—441
Bienenwachs	9,2 — 9,7	
Kanaubawachs	7,90— 8,51	
Chinesisches Wachs	6,5	
J. Verschiedene:		
Haifischöl	14,00—19,76	284—400
Wallfett	17,00	330
Lameline	9,83	570,9
Olivenkernöl	18,85	298
Rizinusöl	17,60—18,15	309—319
Japanisches Holzöl	21,1	266
Japanisches Wachs	21,01—22,25	252—267
Grünes Wachs	20,57—21,17	265—273
Gebleichtes Rüböl	19,8 —20,4	275—284
Kolophonium	17,0 —19,3	290—330

merkenswert gleiche Mengen von Pottasche neutralisieren, gleichgültig ob sie tierischen (wie Schweinefett) oder pflanzlichen (wie Oliven- und Mandelöl) Ursprungs sind.

Andererseits neutralisieren die Öle der Gruppe B, welche alle von Kruziferen herkommen, merklich weniger Alkali als die der Gruppe A, eine Thatsache, welche durch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Erukasäure oder anderen höheren Homologen der Ölsäure im Rüböl und seinen Verbindungen erklärt wird. Bei den trockenen Ölen sind die Verseifungsäquivalente nicht charakteristisch, aber sie deuten mit Wahrscheinlichkeit darauf hin, daſs die Leinölsäure ein höheres Atomgewicht besitzt, als ihr gewöhnlich zugeschrieben wird. Die Fischöle, Gruppe D, liefern keine charakteristischen Resultate, ausgenommen, wenn man sie vergleicht mit den Zahlen der Gruppe G, deren Öle nicht Glyceride sind, sondern hauptsächlich aus Äthern und einatomigen Alkoholen bestehen. Das Meerschweinöl ist bemerkenswert wegen seines erheblichen Gehaltes an Valeriansäure und infolgedessen durch seine verhältnismäſsig hohe Neutralisationsfähigkeit. Valeriansäure ist auch die charakteristische flüchtige Fettsäure in der aus Meerschweinmilch bereiteten Butter. Das Glycerid der Valeriansäure kommt auch in erheblicher Menge im Öle des Wallfisches, des Tintenfisches und Delphins vor. CHEVREUL erhielt aus dem letztgenannten Öle 20,9 p. c. Valeriansäure.

Die festen Fette gleichen denjenigen der Gruppe E, wie Meerschweinöl, darin, daſs sie Glyceride von niedrigeren Fettsäuren enthalten und daher ein geringeres Verseifungsäquivalent besitzen, als die Öle der Gruppe F, welche vornehmlich aus wechselnden Mischungen von Palmitin, Stearin und Oleïn bestehen. Japanisches Wachs enthält ebenfalls eine erhebliche Menge niedriger Fettsäuren, ein Muster davon nach der HEHNER'schen Methode untersucht, ergab 88,4 p. c. unlösliche Fettsäuren und 8,4 p. c. lösliche Säuren, berechnet als $C_8H_{16}O_2$.

Das Verseifungsäquivalent des Rüböls wird sehr bemerkbar herabgedrückt durch Oxydation oder Bleichen, eine Thatsache, welche wahrscheinlich der Bildung von niedrigeren Fettsäuren zuzuschreiben ist. (The Analyst. 1886. 145; Rep. anal. Chem. 6. 510—12.)

Verwendung brennbarer Erdgase in Nordamerika. Auf allen Petroleumfundstätten treten mehr oder minder groſse Mengen brennbarer Gase auf, welche den Petroleumbohrlöchern oder sonstigen Öffnungen im Erdboden zu entströmen pflegen. Man bezeichnet die Orte dieser Ausströmungen als „Gasquellen". Die Zusammensetzung ist je nach dem Fundorte eine verschiedene, in der Hauptsache bestehen sie aus Sumpfgas (Grubengas, leichtem Kohlenwasserstoff) mit mehr oder weniger schweren Kohlenwasserstoffen (ölbildendes Gas etc.) und Wasserstoff gemengt; Kohlenoxyd und Kohlensäure fehlen nicht ganz, erscheinen aber als mehr zufällige Beimengungen. Enthalten die Gase wenig schwere Kohlenwasserstoffe, so brennen sie mit nur schwach leuchtender Flamme, wie z. B. die in Baku am kaspischen Meere, enthalten sie viel schwere Kohlenwasserstoffe, so stellen sie ein stark leuchtendes Gas dar, wie z. B. die in den Petroleumdistrikten Nordamerikas, und sie können dann wie unser gewöhnliches Leuchtgas sowohl zur Beleuchtung, wie zum Heizen angewendet werden. In der That findet das Erdgas auch in East Liverpool, in Bradford, sowie in anderen Städten der nordamerikanischen Öldistrikte schon seit einer Reihe von Jahren hierzu Verwendung. Die Gasquellen werden von Gesellschaften in der Weise ausgebeutet, daſs das Gas aufgefangen und in langen Rohrleitungen den Orten seiner Verwendung zugeführt wird.

Eine Hauptschwierigkeit, welche der Benutzung der Gase anfänglich entgegenstand, lag in dem ungeheuren Druck, mit welchem dasselbe den Bohrlöchern entströmt; man hat jedoch gelernt, denselben durch mechanische Vorrichtungen so zu regulieren, daſs das Gas den Konsumenten unter mittlerem und gleichmäſsigem Druck zugeführt werden kann.

Eine wahrhaft groſsartige Verwendung zu Heiz- und industriellen Zwecken findet das Erdgas gegenwärtig in Pittsburg und Umgegend, einem der groſsen Industriezentren der nordamerikanischen Union, wo man mit Hilfe desselben im groſsen von der Steinkohlen- zur Gasfeuerung übergegangen ist. Der Charakter der sonst durch seine ruſsige Atmosphäre berüchtigten Stadt soll durch die jetzt gänzlich rauchfreie Heizung völlig verändert worden sein.

In der Nähe von Pittsburg sind nicht weniger als 50 Gasquellen vorhanden, welche von drei groſsen und einer Anzahl kleinerer Gesellschaften ausgebeutet werden. Von den Quellen wird das Gas in schmiedeeisernen Leitungen von 25—30 cm Durchmesser unter hohem Druck den Hauptverteilungsröhren zugeführt; letztere, in denen das Gas unter niederem Druck sich befindet, sind aus Guſseisen und haben einen Durchmesser von 50—60 cm; die Zweigröhren messen 15—30 cm. Die meisten Fabriken und sonstigen gewerblichen Etablissements, so wie alle Hotels von Pittsburg und Umgegend werden ausschlieſslich mit dem Erdgase als Brennstoff versorgt, auſserdem noch etwa 1000 Privathäuser. Während der Preis des Gases für gewerbliche Zwecke je nach dem Konsum schwankt, beträgt derselbe für den Hausbedarf etwa 1,5 Pfennig pro Kubikmeter im Abonnement. (An manchen Orten steht das Gas so reichlich zur Verfügung, daſs nur ein fester Abonnementspreis pro Flamme bezahlt wird, ohne das Gas zu messen, und die Leute sich oft nicht die Mühe nehmen, das brennende Gas zu löschen.) Der Nutzeffekt des pro Tag in Pittsburg und Umgegend konsumierten Erdgases entspricht demjenigen von 10 000 Tonnen

Kohlen. Der Preis der letzteren ist in Pittsburg um 30—40 p. c. gesunken, ohne dafs dadurch der Konsum des Naturgases beeinflufst worden wäre.

Bei der völligen Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Menge des zur Verfügung stehenden Gasquantums zu schätzen, ist man übrigens von seiten der gröfsten der drei Hauptgasgesellschaften in Pittsburg, der „Westinghouse Company“, darauf bedacht, für den Fall eines Versiegens der Gasquellen eine Aushilfe zu finden. Dieselbe beabsichtigt für diesen Fall aus dem Kohlengries, welcher in Millionen von Tonnen an den Halden der Anthrazitgruben in Pennsylvanien billigst zur Verfügung steht, sog. Wassergas zu fabrizieren und glaubt, dasselbe für 1—2 Pfennige pro Kubikmeter liefern zu können. (Journ. f. Gasbel.; D. Ind.-Ztg. **27.** 345.)

Putzen und Reinigen silberner und versilberter Geräte. Hierbei ist, wenn nicht vollkommen glatte und ebene Flächen ohne jede Gravierung und Ziselierung vorhanden sind, die Anwendung des Putzleders zu vermeiden. An Stelle dessen nehme man eine mittelharte, drei- bis fünfreihige Bürste in Gebrauch. Als Putzmittel dient ein Gemenge von Salmiakgeist und Kreide, welches als dickflüssiger Brei zur Verwendung kommt. Die Bürste wird erst mit reinem Salmiakgeist befeuchtet, dann mit dem Brei so lange auf den glänzenden Stellen (unter Umgehung der matten) unter gelindem Druck nach allen Richtungen über den Gegenstand hin- und hergebürstet, indem alle Ecken, Winkel und Vertiefungen mit den Spitzen gut und sorgfältig abgetupft werden, bis die Bürste trocken zu werden anfängt, und unter der Kreide der Glanz schön hervortritt. Dabei ist hauptsächlich darauf zu achten, dafs das Putzmaterial aus allen Winkeln und Tiefen gut entfernt werde. Für die matten und vergoldeten Stellen nehme man eine gewöhnliche Zahnbürste, tauche diese ebenfalls in Salmiakgeist, fahre damit einige Male über ein Stück gewöhnliche Hausseife hin und gebe zum Schlufs ein wenig Kreide daran. Die betreffenden Stellen werden auf diese Weise behandelt, bis sie eine reine und frische Farbe erhalten. Sind alle Flecken verschwunden, so spüle man das Ganze mit reinem warmen Wasser sorgfältig ab, bis alle Teile der Kreide und des Salmiakgeistes entfernt sind, trockne mittels alter Leinwand (nicht Baumwolle) sorgfältig alle Feuchtigkeit auf und überbürste das Ganze nochmals leicht mit der zuvor benutzten, indessen vollkommen trocken gewordenen Bürste, ohne nochmals Kreide daran zu geben. Man achte bei diesem letzten Putzen besonders darauf, dafs die Bürste nicht zu viel des jetzt überflüssigen Putzmateriales enthält. Beim Streichen über eine Tischkante darf sich höchstens ein kaum bemerkbarer feiner Staub entwickeln. Zu viel Putzmittel beeinträchtigt den feinen Glanz. Will man den sogenannten „Schwarzglanz“ erzeugen, so verfertige man sich eine Lederfeile, indem man einen etwa 2 cm breiten Streifen Sämischleder oder Putzleder mittels Leim auf einen genügend starken Holzspan befestigt, giebt auf das Leder etwas geglühten Kienrufs mit Spiritus und überschleift damit die Hochglanzstellen; sie werden jenen so beliebten Schwarzglanz des Silbers oder Stahles annehmen. Das Anlaufen des Silbers geschieht hauptsächlich durch den Schwefelwasserstoffgehalt der Luft, wodurch sich geringe Mengen von Schwefelsilber bilden, durch welche die gelben, braunen, auch schwarzen Flecke bedingt sind. Der Salmiakgeist löst geringe Mengen dieses Schwefelsilbers, wodurch die Flecken verschwinden. Das Putzmittel, hier Kreide, erzeugt durch seine schleifende Wirkung den Glanz. Bei der Reinigung mattsilberner Schmucksachen verfährt man auf gleiche Weise, wie es zuvor bei der Behandlung matter Stellen beschrieben ist. Man wasche dieselben in heifsem Sodawasser mit Zahnbürste und Seife tüchtig ab und lege sie zum Schlufs zum Trocknen in Sägemehl. (Hannov. Gewerbebl.; D. Ind.-Ztg. **27.** 358.)

Über die Verwendung des Zuckers zu Mastzwecken, von PFEIFFER und LEHMANN. Der Plan der Fütterung ging dahin, der Abteilung I. ein kräftiges Mastfutter ohne Zucker, der Abteilung II. dasselbe Futter, aber unter Zulage von Zucker und so viel Erdnufskuchen zu geben, dafs, entsprechend den im Zucker gelieferten N-freien Nährstoffen, auch Proteïn im Verhältnisse von 1 : 5 vorhanden war, und endlich der Abteilung III. das gleiche Futter wie I. zu geben, mit dem Unterschiede jedoch, dafs ein Teil der stickstofffreien Nährstoffe durch Zucker ersetzt wurde. Die zum Versuche benutzten Tiere waren möglichst gleichartige, zweijährige Hammel des südhannoverschen Landschlages, von denen das durchschnittliche Lebendgewicht sich belief in

Abteilung I. auf 42,9 kg
„ II. auf 43,5 „
„ III. auf 41,2 „ .

Ohne auf die detaillierte Beschreibung des ganzen Versuches einzugehen, seien nur die wichtigsten Resultate desselben und in dieser Hinsicht zunächst bemerkt, dafs von der ursprünglich in Aussicht genommenen Ration ein wesentlicher Abzug gemacht werden mufste, weil die Tiere nur schwer zur Aufnahme des Zuckers zu bewegen waren und bedeutende Futterreste übrig liefsen. Die Lebendgewichtszunahme und der Futterverzehr beliefen sich während der 85 tägigen Dauer des Versuches pro Tag und Stück im Mittel auf folgende Werte:

	Abteil. I.	Abteil. II.	Abteil. III.
Lebendgewichtszunahme	136	137	136 g
Verzehrt			
Schnitzel . . .	837	733	622
Weizenschalen . .	306	124	96
Erdnufskuchen . .	116	175	211
Heu	180	150	171
Zucker, III. Produkt .	—	209	—
Krystallzucker . .	—	—	235

Es geht schon aus diesen Zahlen hervor, dafs eine Beschleunigung, resp. Beförderung der Mast durch die Zuckerbeigaben (Abteil. II. und III.) in keiner Weise stattgefunden hat, dafs die Gewichtszunahme in allen Abteilungen fast völlig gleich gewesen ist. Allerdings war das Verhältnis des Lebend- zum Schlachtgewichte bei den Zuckerhammeln ein etwas günstigeres; jedoch ergaben sich so unerhebliche Differenzen, dafs dieselben kaum in betracht kommen können, um so mehr, als der Landwirt nur das Lebendgewicht verkauft, also fast nur dieses für ihn von Wert ist.

Endlich erscheint es noch interessant, auf die Rentabilität der Mast bei den verschiedenen Abteilungen einzugehen. Wenn man einen Preis rechnet von:

9 M	für	100 kg	Weizenschalen
15	„	100 „	Erdnufskuchen
5	„	100 „	Wiesenheu
60 Pfg.	„	100 „	frische Schnitzel
510	„	100 „	getrocknete Schnitzel
60 M	„	100 „	Lebendgewicht,

so ergiebt sich z. B. für Abteilung I. folgende Rechnung. Es sind während der Dauer der Mast (85 Tage) pro Stück verzehrt:

71,139 kg	Schnitzel	à 5,1 Pf.	=	3,62 M
26,013 „	Weizenschalen	à 9 „	=	2,34 „
9,898 „	Erdnufskuchen	à 15 „	=	1,48 „
15,259 „	Heu	à 5 „	=	0,76 „
		Im ganzen	=	8,21 M.

Produziert sind 11,543 kg Lebendgewicht à 60 Pf. = 6,93 M, so dafs ein Defizit von 1,28 M bleibt, oder wie man sagt, der von dem Tiere in der genannten Zeit erzeugte Dünger (abgesehen von den Kosten für den Stall, Wartung etc.) 1,28 M kostet. Die Vff. weisen jedoch mit vollem Rechte darauf hin, dafs eine solche Art der Rentabilitätsberechnung, namentlich um einen Vergleich mit den Zuckerabteilungen in dieser Richtung anzustellen, verkehrt sei, weil bei einer Änderung des Preises für die oder für eines der neben dem Zucker gereichten Futtermittel sich auch das Ergebnis zu Gunsten oder Ungunsten des Zuckers und seiner Fütterung ändern müsse.

Weit richtiger ist es, man stellt die Produktionskosten von 1 kg Lebendgewicht für die drei Abteilungen fest und vergleicht diese miteinander.

So haben in Abteilung I. 11,543 kg Lebendgewicht einen Kostenaufwand von 8,21 M verursacht, 1 kg hat also 0,711 M zu produzieren gekostet. In der Abteilung II. beläuft sich der Wert der Schnitzel, der Weizenschalen und des Heues auf 7,0 M, derjenige des Zuckers, 17,767 kg II. Produkt à 15,1 Pf., auf 2,68 M der Wert der Gesamtration auf 9,68 M. Diese haben 11,678 kg Lebendgewicht erzeugt, so dafs 1 kg desselben 0,829 M, also mehr als in der 1. Abteilung, gekostet hat. Bei Abteilung III. stellen sich die Kosten des Verzehres auf 6,84 M, mit Zucker auf 10,43 M; da dieselben 11,566 kg Lebendgewicht entsprechen, so kostet 1 kg desselben 0,902 M.

Auch nach einer anderen Art der Berechnung ergiebt sich, dafs die Verwertung des Zuckers bei der Hammelmast eine geringere ist, als dem gegenwärtigen niedrigen Preise entspricht. In Abteilung I. (ohne Zucker) hat die Erzeugung von 1 kg Lebendgewicht gekostet 0,711 M; die 11,678 kg Lebendgewicht der Abteilung II. (mit Zucker III. Produkt) können sich demnach belaufen auf 8,30 M. Schnitzel, Weizenschalen, Erdnufskuchen und Heu (s. oben) kosten 7,00 M, so dafs für 17,867 kg Zucker III. Produkt 1,30 M (7 + 1,30 = 8,30 M), oder für 100 kg 7,32 M bleiben. Der Marktpreis dieses Zuckers ist gegenwärtig aber, nach Abzug der Steuer, 15,12 M, also mehr wie doppelt so hoch, als die Verwertung durch Fütterung.

Die Vff. resumieren die Resultate ihrer Versuche in folgendem Schlufssatze:

Auch bei den bisherigen niedrigsten Zuckerpreisen kann für jetzt an eine vorteilhafte Verwertung des von der Steuer befreiten Zuckers durch Masthammel nicht gedacht werden. (Landw. Post 1886. 157.)

Über zwei neue Zuckerreaktionen, von HANS MOLISCH. Wird eine Zuckerlösung etwa $^1/_2$ ccm mit zwei Tropfen alkoholischer (15—20 prozent.) α-Naphtollösung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschusse hinzugefügt, so entsteht beim Schütteln augenblicklich eine tief violette Färbung, beim nachherigen Hinzufügen von Wasser ein blauvioletter Niederschlag. Verwendet man im obigen Falle bei sonst gleichem Verfahren anstatt α-Naphtol Thymol, so entsteht eine zinnoberrubinkarminrote Färbung, und bei darauffolgender Verdünnung ein karminroter flockiger Niederschlag.

Diese Reaktionen sind nicht einer bestimmten Zuckerart eigentümlich, sondern gelingen mit den meisten Zuckerarten, so mit Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker und Maltose, dagegen nicht mit Inosit. Ihre Empfindlichkeit ist gröfser, als die der bisher bekannten Zuckerproben.

Da bei Behandlung von Kohlehydraten und Glykosiden mit Schwefelsäure Zucker entsteht, so geben auch diese Körper je nach Umständen entweder sofort oder nach einiger Zeit indirekt die Reaktion. Wenn nicht alle Glykoside (Indikan) die Reaktion zeigen, so darf dies nicht auffallen, da bei der Spaltung dieser Stoffe zuweilen ein Körper entsteht, der dem Zucker nur ähnlich ist und von den eigentlichen Zuckerarten in seinen Eigenschaften erheblich abweicht.

Die beiden Zuckerproben können unter bestimmten Verhältnissen und Vorsichten auch zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers innerhalb der Gewebe herangezogen werden. Desgleichen leisten dieselben auch ausgezeichnete Dienste beim Nachweise des Zuckers im Harn. Normaler menschlicher Harn giebt ohne jedwede Vorbehandlung die Reaktion prachtvoll, selbst bei vorhergehender Verdünnung mit Wasser, auf das Hundert- bis Dreihundertfache des ursprünglichen Volums ist die Reaktion noch deutlich oder kenntlich. Auf grund dieser und anderer Thatsachen ist wohl an der Richtigkeit der wiederholt verteidigten und bekämpften Ansicht BRÜCKE's, wonach Zucker (Traubenzucker) als konstanter Bestandteil normalen, menschlichen Harns aufzufassen ist, nicht mehr zu zweifeln. (Monatsh. 7. 198—209.)

Ein mineralisches, festes Schmiermaterial. Mit der Einführung immer schwererer Maschinen werden die Anforderungen, welche an ein Schmiermittel gestellt werden, nach und nach immer gröfser. Für viele Anwendungszwecke hat sich ergeben, dafs Öl überhaupt nicht zweckmäfsig ist, und für viele Fälle ist es mit zu grofsem Kostenaufwand verknüpft, so dafs die Benutzung von weniger flüssigen, aber festen Schmiermitteln, wie Graphit, Talk, Speckstein, Schwefel u. dergl. vielfach äufserst zweckentsprechend sein dürfte.

Wie man Graphit zuerst als Schmiermittel zu gebrauchen anfing, wurde jedes Material, das zerrieben einen zur Ofenpolitur geeigneten Metallglanz ergab, als geeignet für Schmierungszwecke angesehen. Die Erfahrung ergab jedoch bald die verschiedenartigsten Resultate, zuweilen gute, zuweilen die gegenteiligen, thatsächlich waren sie wenig vertrauenerweckend aus Mangel an Gleichförmigkeit, fehlerfreier Gröfse und Reinheit des Materials. So kam es denn, dafs Graphit unter den Männern der Praxis einen üblen Ruf erhielt, obgleich darüber in Büchern fortwährend gutes geschrieben wurde.

Im Jahre 1868 jedoch begann man mit systematischen Versuchen, womit auch zugleich die Aussicht auf Herstellung eines wirklich brauchbaren Schmiermittels aus Graphit sich eröffnete, und das schliefsliche Resultat der Bemühungen ist ein sehr befriedigendes gewesen. In Wasser zubereiteter und blattförmig getrockneter Graphit ist eine in kleinen dünnen Schichten lagernde Masse, die ganz vorzügliche Eigenschaften besitzt.

Die Überlegenheit des Graphits anderen Schmiermitteln gegenüber ist von vielen neueren Schriftstellern, welche die Reibung speziell behandelt haben, anerkannt worden. Der bei Anwendung des Graphits sich ergebende Reibungskoeffizient ist sehr klein, und die dauernde Wirksamkeit dieses Schmiermittels ist sehr erheblich, viel gröfser, als die von irgend einem Öle. Graphit wird von Hitze, Kälte (dies ist ein wesentliches Moment für alle Maschinerien, welche im Freien Aufstellung finden oder der Winterkälte stark ausgesetzt sind, wie dies z. B. bei Turmuhren der Fall ist), Dämpfen, Säuren u. dergl. durchaus nicht angegriffen, was man weder von Öl, noch sonstigen Fetten behaupten kann, auch wirkt ersteres gleich gut unter den verschiedensten Bedingungen in bezug auf Wärme, Feuchtigkeit etc.

Viele und sorgfältig ausgeführte Laboratoriumsversuche mit THURSTON's Prüfungsmaschine und Erfahrungen in Werkstätten haben gezeigt, dafs für den zweckmäfsigen Gebrauch die Graphitmasse eine gewisse Korngröfse haben und durchaus vollständig gereinigt sein mufs. In der Natur kommt der Graphit nirgends in der geeigneten Form und Reinheit vor; seine natürlichen Verunreinigungen enthalten Substanzen, die durchaus schädlich auf Verminderung der Reibung ein-

wirken. Die sorgfältige Auswahl, Körnung und Zubereitung des Graphits als Schmiermittel ist eine Aufgabe, welche viel Übung, maschinelle Einrichtungen und reiche Erfahrungen erfordert. Der Unterschied zwischen einem vollkommen reinen und beinahe reinen Graphit (dieser ist gänzlich ungeeignet für Schmierungszwecke) kann weder durch das Aussehen, noch durch das Gefühl ermittelt werden. Im trockenen Zustande wird der reine Graphit zur Schmierung von Dampf- und Luftcylindern angewendet, dagegen mit Fett gemischt für schwere Lager. Beim Schmieren von Lagern werden die sich reibenden Oberflächen sehr bald mit einem glänzend glatten Überzuge versehen, die betreffenden Flächen gleiten dann aufeinander mit äufsert geringer Reibung. Beim Gebrauch für Lager, welche, wie man zu sagen pflegt, „warm“ laufen, füllt der Graphit alle Ungleichmäfsigkeiten aus, welche in den Lagerpfannen zu Abnutzung und Zerreiben der Teile Anlafs geben, und werden somit die aufeinander gleitenden Flächen glatt und eben gemacht. Das Schmiermittel ist übrigens sowohl für Holz- wie für Metallflächen, überall, wo die Reibung derselben vermindert werden soll, gleich zweckmäfsig zu verwenden. Wenn die zu schmierenden Lager locker genug sind, um die feinen Graphitpflöckchen einbringen zu können, so wird das Warmlaufen der ersteren ganz verhindert und diejenigen, welche sich bereits erwärmt hatten, werden sich wieder abkühlen. In allen Fällen, wo der Maschinenbetrieb ein besonders gutes Schmiermittel erfordert, wird sich Graphit als höchst nützlich erweisen, wie z. B. für Fufslager, Räderwerke, schwere Lager, Bettplatten u. dergl. (Ztschr. f. Maschinenbau u. Schlosser.; D Ind.-Ztg. **27.** 347.)

Zur Hopeïnfrage, von Asa Gray. Der Vf. spricht sich über den wilden Hopfen in den Vereinigten Staaten, aus welchem man bekanntlich das sog. Hopeïn hergestellt haben will, folgendermafsen aus:

Es ist kaum zu bezweifeln, dafs aller in Nordamerika gezogener Hopfen ursprünglich von Pflanzen abstammt, die aus Europa eingeführt sind. Wirklich wild wächst der Hopfen nur zerstreut an den Ufern gewisser Ströme von Westkanada bis Neumexiko, vermutlich auch in Arizona; aber wenn er dort vorkommt, nur in den abgeschlossenen Bergen, und da die Pflanze diöcisch ist, wird man dieselbe aufserordentlich selten in Frucht finden. Vf. selbst hat die Pflanze wild gefunden, aber niemals in solchen Mengen, dafs er ein Pfund trockenen Hopfens hätte sammeln können. (American Druggist 1886. 111; Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **25.** 535—36.)

Inhalt: Allen, J. H., Verseifung von fetten Ölen 874. — Berthelot und André, Spannung des trocknen Ammoniumdicarbonates 867; Zersetzung desselben 868. — Dragendorff, G., und H. v. Rosen. Gerichtliche Chemie (Lobeliaalkaloide) 873. — Eder, J. M., Photographie des Spektrums 866; Wirkung von Farbstoffen auf Bromsilber 866. — Fletscher, J., Löslichkeit der Phosphorsäure 873. — Gawalowsky, A., Bittersalz als Absonderung einer Schwefelquelle 873. — Gilbert, Stickstoffzellen der Pflanze 872. — Gray, A., Hopeïn 880. — Habermann, J., Elektrolyse organischer Substanzen 866. — Hellriegel. Stickstoffquellen der Pflanze 871. — Hilger, A., und K. Lampert, Verwitterungsprodukte des Granits 873. — Hovestadt, Geschichte des kritischen Punktes der Kohlensäure 865. — Köpsel, A., Bestimmung magnetischer Momente 865. — Laurent, E., Mikroben des Bodens 870. — Lecoq de Boisbaudran, Fluoreszenz der Manganverbindungen 866; Fluoreszenz der Wismutverbindungen 866. — Mineralische Schmiermittel 879. — Molisch, Neue Zuckerreaktionen 879. — Nessler, J., Torf als Dünger 873. — Perkin, W. H., Magnetische Rotation von Mischungen 866. — Pfeffer, Stoffaufnahme in die lebende Zelle 870. — Pfeiffer und Lehmann, Füttern mit Zucker 877. — Putzen silberner Geräte 877. — Rammelsberg, R., Isomorphie zwischen Uran und Thorium 873. — Ramsay, W., und S. Young, Natur der Flüssigkeiten 865. — Schmidt, K., Reflexion 866. — Soltsien, P., Quecksilbergehalt asturischer Zinkblende 873. — Stutzer, A., Chilisalpeter als Dünger 843. — Verwendung brennbarer Erdgase in Nordamerika 876. — Wollheim, J., Chlorophyllfarbstoff 871. — Wroblewsky, S. v., Isopyknen 865.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 19 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 48. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Dezember 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

M. Hönig und **St. Schubert,** *Zur Kenntnis der Kohlehydrate.* Erste Abhandlung Die von den Vff. früher (**85.** 962) beschriebenen Ätherschwefelsäuren erleiden in ihren alkoholischen Lösungen eine allmähliche Zersetzung, indem der gröſste Teil ihrer Säure an den Alkohol übergeht, sich mit diesem zu Äthylschwefelsäure verbindend, während schwefelsäurearme, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen zur Ausscheidung gelangen, die den Rest ihres Säuregehaltes erst bei höheren Temperaturen verlieren und in Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ übergehen, die als *Cellulose-*, resp. *Stärkedextrine* angesehen werden müssen. Auf diese Weise haben die Vff. die den verschiedenen Ätherschwefelsäuren zu grunde liegenden Cellulose- und Stärkedextrine in reinem Zustande isoliert und näher untersucht. Es wurde von allen die Entstehungstemperatur (beim Zusammenreiben von Cellulose, resp. Stärke und Traubenzucker mit konzentrierter Schwefelsäure), die Löslichkeit im Wasser, die Rotation $[\alpha]_j$, die Kupferreduktion und die Jodreaktion, sowie das Verhalten gegen Diastase bestimmt. (Monatsh. 7. 455—83.)

A. Ladenburg, *Über einige Pyridinbasen.* α-, β- und γ-Methylpyridin, αα'-Dimethylpyridin, αγ-Dimethylpyridin, α-Äthylpyridin, γ-Äthylpyridin, αγ-Diäthylpyridin, α'- und γ-Isopropylpyridin. (C. r. **103.** 692—95. [18.*] Oktober.)

A. Ladenburg, *Über einige Basen der Piperidinreihe.* Piperidin; α-Methylpiperidin oder α-Pipecolin; β-Methylpiperidin oder β-Pipecolin; αα'-Dimethylpiperidin oder αα'-Lupetidin; αγ-Dimethylpiperidin oder αγ-Lupetidin; α-Äthylpiperidin; γ-Äthylpiperidin; α-Isopropylpiperidin; γ-Isopropylpiperidin. (C. r. **103.** 747—49. [26.*] Oktober.)

Th. Weyl, *Über die Beziehungen des Cholesterins zu den Terpenen und Campherarten.* Die Cholesterone und Cholesterilene Zwenger's besitzen nach den vorliegenden Untersuchungen die Formel $(C_5H_8)_n$, das Cholesterin die Zusammensetzung $(C_5H_8)_5.H_2O$. Das α- und β-Cholesteron, resp. α-Cholesterilen ergab eine Dampfdichte von 2,60, 2,68 und 2,45 (Theorie: 2,35), das Cholesterylchlorid, $C_{25}H_{40}HCl$, eine Dampfdichte von 2,71 (ber. 2,61), diejenige des bei 154—158° siedenden Terpentinöles von 2,73, und des Camphers zu 5,45.

Dieselbe Reaktion, welche nach H. Schiff die menschlichen Gallensteine mit Eisenchlorid und Salzsäure geben, zeigen auch die Cholesterone und das α-Cholesterilen, Terpentinöl, Campher und reine Cholalsäure; die Farbenerscheinung ist ähnlich derjenigen, welche J. Riban (**73.** 691; **75.** 245. 531) für das Terpendihydrochlorid bei dessen Behandlung mit starker Eisenchloridlösung beobachtete. (Arch. f. Anat. u. Physiol. Abteil. für Physiol. 1886. 182—84. Berlin.)

Zd. H. Skraup und **Ph. Brunner,** *Notiz über die m-Chinolinbenzcarbonsäure.* Bald nach Veröffentlichung der S. 797 zitierten Abhandlung der Vff. über die siebente Chinolincarbonsäure erschien eine Arbeit von Tortelli, nach welcher dieser Forscher dieselbe

Säure mittels der Glycerinreaktion aus α-Amidophtalsäure erhalten hat. Die Vff. haben jetzt noch eine dritte Bildungsweise der neuen Säure aufgefunden. Dieselbe entsteht neben der Anachinolinbenzcarbonsäure aus Metaamidobenzoësäure bei der Glycerinsynthese, aber in außerordentlich kleiner Menge, so daſs das Fehlschlagen der früheren einschlägigen Versuche von Schlosser und Skraup (Monatsh. 1881. 521) leicht erklärbar ist. Sie sammelt sich beim Auskochen der rohen Carbonsäure mit Wasser und Essigsäure oder Ausfällen derselben aus kalischer und salzsaurer Lösung in den Mutterlaugen und Filtraten an und kann schlieſslich mit Hilfe des charakteristischen Kupfersalzes leicht erkannt und von den letzten Resten der Anasäure befreit werden. Die erhaltene Säure ist zwar nicht analysiert worden, sie besaſs aber alle an anderer Stelle angegebenen Eigenschaften und zeigte auch den Schmelzpunkt 247°.

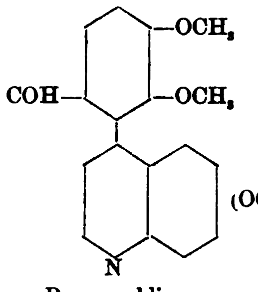
Während also m-Amidotoluol bei der Glycerinreaktion vorwiegend ein Chinolinderivat der m-Reihe, und jenes der ana-Reihe nur untergeordnet liefert, verhält sich die m-Amidobenzoësäure gerade umgekehrt. Ist es gerade nicht überraschend, daſs bei solchen Synthesen substituierende Gruppen bei gleicher Stellung je nach ihrer chemischen Natur von verschiedenem Einflusse sind, so ist die Erkennung desselben doch von einigem Interesse. (Monatsh. **7.** 519—20. August. [15. Juli.] Wien, Handelsakademie.)

W. Gerrard, *Über das Ulexin.* 3 kg Samen von Ulex europaeus wurden fein gepulvert, mit 84 prozentigem Alkohol extrahiert, das alkoholische Extrakt bis zur Öldicke eingedampft und der Rückstand mehrmals mit warmem Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung, welche das Alkaloid enthält, wurde mit Ammoniak versetzt und wiederholt mit Chloroform geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb ein brauner Rückstand, welchen man durch Salzsäure neutralisierte. Das Gemenge erstarrte fast augenblicklich zu einer krystallinischen Masse, welche mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde, um die färbende Substanz zu entfernen. Eine mehrmalige Behandlung mit Ammoniak und Chloroform lieferte die Base in reinem Zustande als eine krystallinische, kompakte Masse, deren Gewicht 4,3 g oder 0,143 p. c. vom Gewicht der Samen betrug.

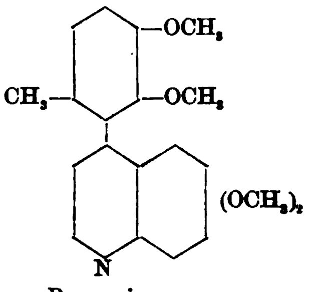
Das Ulexin bildet farblose, geruchlose Krystalle von bitterem und etwas scharfem Geschmacke; es ist leicht löslich in Wasser und macht dasselbe stark alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es, färbt sich unter Zersetzung, giebt Dämpfe, welche mit gelber Flamme brennen und hinterläſst keinen Rückstand. Wird es auf dem Uhrglase mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure oder Bromwasserstoffsäure behandelt, so erhält man in einigen Stunden krystallinische Salze, welche sehr leicht löslich in Wasser sind. Ihre konzentrierten Lösungen werden durch Kali- und Natronlauge gefällt, aber nicht durch Ammoniak. Zehnprozentige Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat, von Kaliumjodid, Kaliumchromat und Ferrocyankalium geben keine Fällungen; Kaliumpermanganat wird fast augenblicklich reduziert; Pikrinsäure giebt einen gelben, Chromsäure keinen Niederschlag; ebenso wenig konzentrierte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure.

Die wässerige Lösung der reinen Base wird durch Ferrosulfat grün, durch Mercuronitrat schwarz und durch Mercurichlorid weiſs gefällt. (Pharm. Journ. 1886. 7. August; Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 334—36.)

Guido Goldschmiedt, *Untersuchungen über Papaverin.* IV. *Zur Kenntnis des Papaveraldins.* Dem Papaveraldin (**86.** 324), welches durch gemäſsigte Oxydation aus dem Papaverin entsteht, kommt die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ zu. Es muſs nach allen bisher über dasselbe bekannten Thatsachen die Konstitution haben, welche durch nachstehende rationelle Formel veranschaulicht wird:



Papaveraldin, $C_{20}H_{19}NO_5$



Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$,

in welcher ebenso, wie in jener des Papaverins selbst, die Stellung der im Benzolkerne des Chinolins befindlichen Methoxyle noch unbekannt ist.

Der Vf. beschreibt in der vorliegenden Abhandlung eine Darstellungsweise, nach welcher ein noch besseres Resultat als früher erhalten wurde.

35 g Papaverin in zur Lösung genügender Menge Schwefelsäure wurden auf 2 l verdünnt und mit 15 g Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ prozentiger Lösung in der Kälte oxydiert, dann noch 35 g einer zweiprozentigen Chamäleonlösung successive zugesetzt. Bei Anwendung dieser Verhältnisse wird die Grenze, bei welcher in der Kälte Entfärbung nicht mehr eintritt, nicht erreicht, es scheint aber für den Erfolg günstiger zu sein, wenn mit dem Zusatze des Oxydationsmittels nicht weiter gegangen wird. Es wird nun von dem ausgeschiedenen Braunsteine filtriert (Fitrat = *A*), mit kaltem Wasser gewaschen, der Manganniederschlag in Wasser suspendiert und nach einem Verfahren von Weidel schweflige Säure bis zur Auflösung des Manganniederschlages eingeleitet. Es bleibt ein hellgelber Niederschlag, nahezu *reines Papaveraldin*, im Trockengewichte von $18^1/_2$ g zurück (Filtrat hiervon = B).

Dieses im wesentlichen schwefelsaures Mangan enthaltende Filtrat scheidet beim Eindampfen eine braune Schmiere ab, die durch Filtration entfernt wird. Löst man sie in kaltem Alkohol, so bleibt eine nahezu weifse, in feinen Nädelchen krystallisierende Substanz ungelöst, die bei 230° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in kohlensaurem Natrium unlöslich, löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit schön rot. [1]

Diese Substanz, von der nicht ganz 0,2 g erhalten worden war, ist früher nicht beobachtet worden, sie konnte der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Unlöslichkeit in kohlensaurem Alkali und der Umstand, dafs sie mit Salzsäure ein in feinen gelben Nadeln krystallisierendes Salz giebt, beweist, dafs sie eine Base ist. Das alkoholische Filtrat von dieser Base wird eingedunstet, der Rückstand mit sehr verdünntem, kohlensaurem Natrium gekocht und dann mit Weingeist in der Kälte behandelt; die braune Schmiere löst sich darin auf, und dem manganhaltigen Niederschlage läfst sich durch warmen Alkohol eine beim Erkalten auskrystallisierende Substanz entziehen, die sich als unoxydiert gebliebenes Papaverin erwies. Das eingedampfte und von der zuletzt besprochenen Schmiere befreite Filtrat (B) vom Papaveraldin wird nun zur Abscheidung des Mangans mit kohlensaurem Natrium versetzt, das Mangancarbonat entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert. Nach dem Abdestillieren desselben bleibt ein brauner, krystallinischer Rückstand, der in wenig Wasser gelöst wurde. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine in gelblichen Nadeln krystallisierende, bei 205° unter Aufbrausen schmelzende Säure, *Dimethoxylcinchoninsäure*.

Das saure Filtrat (A) vom Braunsteine enthält *Veratrumsäure*, sehr geringe Mengen *Hemipinsäure*, neben etwas brauner Schmiere, welche durch Schütteln mit Äther entzogen wurden. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalium übersättigt und zur Vertreibung des gelösten Äthers erwärmt. Es erfolgt eine geringe Ausscheidung von *Papaverin*. Das Filtrat hiervon, zur Krystallisation eingedampft, von ausgeschiedenem, schwefelsaurem Kalium getrennt, zur Trockne gebracht, gab an kochenden Alkohol oxalsaures Kalium ab.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren werden also nahezu 53 p. c. des angewandten Alkaloids an Papaverin erhalten, überdies aber eine nicht unbeträchtliche Menge unoxydierten Papaverins zurückgewonnen.

Der Vf. stellte folgende Derivate dar:

Papaveraldindinitrat, $C_{20}H_{19}NO_5.HNO_3 + 2H_2O$,
Papaperaldinpikrinsäure, $C_{20}H_{19}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O$,
Papaveraldoxim, $C_{20}H_{20}N_2O_5$,
Papaveraldinmethyljodid, $C_{20}H_{19}NO_5.CH_3J + 2H_2O$,
Papaveraldinbromäthyl, $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Br + 3H_2O$.

Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Papaveraldin entsteht Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$, und Dimethoxylchinolin.

Bei der Reduktion des Papaverins mit Zinn und verdünnter Salzsäure bildet sich aus jenem durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen *Tetrahydropapaverin*, $C_{20}H_{25}NO_4$. Von diesen wurde das Chlorhydrat, das saure Oxalat, das Dichromat, die Pikrinsäureverbindung, das Zinndoppelchlorür und das Chloroplatinat dargestellt.

[1] Diese nicht sehr intensive Farbenreaktion rührt möglicherweise von geringen Mengen der Substanz beigemengten Papaveraldins her.

Wenn man Jodmethyl in ätherischer Lösung auf diese neue Base einwirken läfst, so scheiden sich neben farblosen Prismen auch rotviolette Krystalle aus. Diese Reaktion wird weiter verfolgt werden, sowie auch die Oxydationsprodukte des Tetrahydropapaverins Gegenstand der Untersuchung werden sollen.

Neben dem krystallisierten Reduktionsprodukte wurden bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure noch sirupöse Substanzen erhalten, die auch nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff als Chlorhydrat nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Auch die aus diesem abgeschiedene freie Base war unbrauchbar für die Untersuchung, denn sie war harzig und färbte sich bald dunkel. (Monatsh. **7.** 485—505. Aug. [15. Juli.] Wien, BARTH's Laborat.)

Oechsner de Koninck, *Beiträge zur Geschichte der Alkaloide.* Der Vf. hat neuerlich (S. 721) gezeigt, dafs die Jodmethylate, Jodäthylate etc. der Pyridinbasen mit Kali Farbenreaktionen von grofser Empfindlichkeit geben.

Behandelt man das Jodmethylat des Piperidins (welches bekanntlich Hexahydrür ist), ebenso, wie für das Jodmethylat des Pyridins angegeben wurde, so zeigt sich keine Farbenreaktion. Hierdurch bietet sich ein einfaches Mittel dar, ein Pyridinalkaloid von seinem Hexahydrür zu unterscheiden, und es wird sich jedenfalls ein ähnlicher Unterschied zwischen dem Cicutin und dem ihm entsprechenden Collidin (Conyrin) feststellen lassen. Der Vf. hat das Verhalten des Conyrins noch nicht prüfen können. Er hat sich aber überzeugt, dafs die Jodmethylate des reinen und des käuflichen Cicutins bei Gegenwart von Kali keine Farbenreaktion geben; höchstens zeigt sich in den warmen alkoholischen Lösungen dieser Jodmethylate eine bernsteingelbe, niemals aber eine rote Färbung, gleichgültig, in welcher Konzentration man die Kalilauge anwendet. Mit verschiedenen Collidinen wäre dagegen die Reaktion stets sehr empfindlich.

Der Vf. hat ferner das Verhalten des Anilins und seiner höheren Homologen untersucht. Die Toluidine sind mit den Lutidinen, die Xylidine mit den Collidinen isomer. Die Jodmethylate des Anilins, des o-Toluidins, des m-Xylidins wurden in warmem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Kali versetzt, wobei keine Rotfärbung auftrat. Die Reaktion gestattet demnach auch, die Pyridinbasen von den isomeren aromatischen Basen zu unterscheiden.

Eine andere Reaktion bietet ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Pyridinbasen und ihren Hexahydrüren einerseits, sowie ihren aromatischen Isomeren andererseits. Wenn man das Jodmethylat einer Pyridinbase mit einigen Stückchen kaustischen Kali versetzt und dann so viel Wasser zugiefst, dafs das Ganze eine breiige Masse wird, so tritt beim Erwärmen eine eigentümliche charakteristische Färbung auf, infolge der Bildung von Pyridindihydrüren (HOFMANN).

Dei Vf. hat in dieser Weise die Jodmethylate des Piperidins, Cicutins, Anilins, o-Toluidins, m-Xylidins etc. geprüft; der Geruch, welcher dabei auftritt, erinnert ganz an den der ursprünglichen Base und hat keine Ähnlichkeit mit dem Geruche eines Dihydropyridins. (C. r. **103.** 640—41. [11.*] Okt.)

O. Hesse, *Zur Kenntnis des Lactucerins.* Zur Darstellung des Lactucerins wird deutsches Lactucarium in der Kälte mit Petroläther geschüttelt. Der Rückstand vom Petroläther, bestehend aus Lactucerin, Harz und Kautschuk, wird mit Wasserdampf erhitzt und dann mit kochendem Alkohol extrahiert, welcher beim Erkalten einen grofsen Teil des Lactucerins abscheidet, das durch Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol gereinigt wird. Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen auf etwa die Hälfte des Volums neue Mengen Lactucerin gewonnen werden. Das so erhaltene Lactucerin ist ein Gemenge und besteht der Hauptsache nach aus zwei Äthern, welche indes schon bei gelinder Wärme durch alkoholische Kalilauge zersetzt werden, wobei aufser Kaliumacetat zwei alkoholartige Körper entstehen, deren Trennung und Reindarstellung unschwer bewirkt werden kann. Der eine dieser Körper ist das *α-Lactucerol*, der andere das *β-Lactucerol.* Das *α-* und *β-Lactucerol* fallen aus der bei der Zersetzung des Lactucerins erhaltenen alkoholischen Lösung mittels Wasser aus. Der Niederschlag giebt nach dem Trocknen an der Luft an wenig kochenden Alkohol das α-Lactucerol ab, welches mit Essigsäureanhydrid bei 80° in den betreffenden Äther übergeführt wird. Letzterer giebt nach dem Verseifen mit alkololischem Kali das *α-Lactucerol.* Dasselbe bildet lange, zarte, dem Caffeïn ähnliche Nadeln, die an der Luft matt werden, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und in einer chloroformischen Lösung mit Schwefelsäure von 1,76 spez. Gew. schwach rötlichgelb auf. Der Alkohol schmilzt bei 179° und destilliert im Kohlensäurestrom unverändert. Auf die Ebene des polarisierten Lichtes wirken seine Lösungen rechtsdrehend, und zwar so, dafs z. B. bei t = 15° und p = 2,372 in Chloroformlösung $(\alpha)_D = +76{,}2^\circ$ beträgt. Aus Chloroform oder Äther krystallisiert es in wasserfreien, aus 90 prozentigem Alkohol in wasserhaltigen (1 Mol. aq.) Nadeln;

die Formel des α-Lactucerols ist $C_{18}H_{30}O$, resp. $C_{18}H_{30}O + H_2O$. Das *Acetyl-α-Lactucerol*, aus Essigsäureanhydrid und α-Lactucerol bei 80° erhalten, schmilzt bei 210° und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. [(α)D = +63,1 bei p = 1, t = 15° in Chloroformlösung.] Der Propionylester in analoger Weise erhalten, schmilzt bei 152° und verbindet sich nicht mit Metalloxyden oder Metallsalzen.

Das *β-Lactucerol* bleibt in der alkoholischen Mutterlauge des α-Lactucerols gelöst und scheidet sich beim Verdunsten derselben schlieſslich als gelatinöse Masse aus; es läſst sich aus Alkohol nur schwierig krystallisiert erhalten, dagegen leicht aus Äther oder Chloroform. Das aus Alkohol erhaltene und an der Luft getrocknete β-Lactucerol enthält 1 Mol. H_2O, welches es ebenso rasch verliert, wie das isomere α-Lactucerol. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts: p = 4, t = 15, in Chloroformlösung (α)D = +38,2°, und liefert mit Essigsäureanhydrid den Acetäther, der bei 230° schmilzt. Das von Lenoir (**79.** 215) im Lactucarium beobachtete Lactucon hat Vf. nicht aufgefunden. Das Lactucerol ist isomer dem Sycocerol (Sycocerylalkohol), welches von Warren de la Rue und Hugo Müller (Lieb. Ann. **115.** 255) im Harz von Ficus rubizinosa gefunden wurde; ein weiteres Isomere dürfte das Hydrocarotin sein, welchem jedoch eher die Formel $C_{20}H_{34}O$ zukommen dürfte. Das Euphorbon verhält sich anders wie das Lactucerin beim Verseifen und gegen Milchsäureanhydrid; das Echicerin liefert beim Verseifen einen vom Lactucerol verschiedenen Alkohol. (Lieb. Ann. **234.** 243—53.)

Zd. H. Skraup, *Zur Konstitution des Cinchonins.* Die (S. 761) von Bischoff und Rach veröffentlichte Abhandlung über Hydropyrocinchonsäure veranlaſst den Vf. zu folgender vorläufiger Mitteilung über die von ihm erhaltenen Resultate.

Im Cinchoninsirup sind auſser verschiedenen bisher in keinerlei Weise völlig rein erhaltenen Substanzen enthalten:

1. Eine Säure der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4$, die ebenso amorph ist, wie alle ihre Salze. Dieselbe ist einbasisch, enthält aber noch ein zweites durch Säureradikale vertretbares Wasserstoffatom. Ob dieselbe eine Oxysäure ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, da manches dafür spricht, daſs sie die Carbonsäure einer sekundären sauerstoffhaltigen Base ist. Sie liefert, mit Zinkstaub destilliert, reichlich Pyridin neben geringen Mengen einer höher siedenden Base, anscheinend Äthylpyridin.

2. Eine Base der Formel $C_9H_{17}NO_2$, die schwierig rein darzustellen ist, die aber ein prächtig krystallisierendes Chlorhydrat, gut krystallisierte Platin- und Goldsalze liefert. Die Base nimmt, mit Jodmethyl behandelt, zwei Methylreste auf, giebt, mit salpetrigsaurem Kali behandelt, ein Nitrosoprodukt, ist also sekundärer Natur. Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, greifen sehr schwierig an, ebenso schmelzendes Ätzkali, was für eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome sprechen könnte. Mit Zinkstaub destilliert, giebt sie bloſs Äthylpyridin und weder Pyridin noch Chinolin. Das Äthylpyridin ist identisch mit dem von Wischnegradsky, Weidel und Hazura, sowie anderen untersuchten.

3. Eine Base der Formel C_9H_7NO, die identisch mit dem Kynurin von Schmideberg und Kretschy und wahrscheinlich auch sekundärer Natur ist.

4. Ein gleichfalls basisches amorphes Produkt, dessen Analysen am besten für die Formel $C_{13}H_{18}NO_2$ passen, das ein Chinolinderivat und, wie Vf. vermutet, durch Zerstörung des bisher fast noch unbekannten Teiles des Cinchoninmoleküls entstanden ist. (Monh. **7.** 517—18. August [15. Juli]. Wien, Handelsakademie.)

Rudolf Jahoda, *Über einige neue Salze des Papaverins.* Neutrales bernsteinsaures Papaverin, benzoësaures Papaverin, salicylsaures Papaverin; jodwasserstoffsaures Papaverindijodid; Papaverinchlorhydratcadmiumchlorid; Papaverinchlorhydratzinkchlorid; Papaverinchlorhydratcadmiumbromid; Papaverinchlorhydratzinkjodid; Papaverinjodamyl und Papaverinbromamyl; Papaverinäthylchlorid. Diese wurden analysiert und die meisten davon krystallographisch bestimmt. (Monh. **7.** 506—16. August [15. Juli]. Barth's Laboratorium.)

F. Engelmann, *Über die Zersetzung von Ergotinlösungen.* Ergotin in reiner Form, unvermischt, in pilzfreiem Glase dispensiert, zersetzt sich selbst bei längerem Aufbewahren nicht, wird es mit Wasser verdünnt, so erfolgt eine mehr oder weniger rasche Zersetzung. Dieselbe ist durch die Vermehrung von Mikroorganismen bedingt und abhängig von der raschen oder langsameren Entwickelung derselben. Solche Mischungen rufen, unter die Haut gespritzt, mehr oder weniger starke Entzündungserscheinungen hervor. Die Zersetzung kann verhindert werden durch Zusatz antiseptischer Substanzen. Es ist jedoch notwendig, einen so starken Zusatz derselben zu nehmen, daſs die Mischung subkutan längere Zeit hindurch angewandt, nicht indifferent für den Organismus bleiben kann, mindestens aber direkt reizend wirkt. Antiseptische Zusätze, wie sie gewöhnlich angewandt werden, sind ziemlich wirkungslos, vermögen höchstens die Zersetzung in geringem

Grade zu verzögern. Ergotinlösungen können bereits ziemlich weit in der Zersetzung vorgeschritten sein, ohne dafs das Auge imstande ist, irgend welche Veränderungen zu konstatieren. Am zweckmäfsigsten ist es, einfache Mischungen von Ergotin mit pilzfreiem Wasser herzustellen, letzteres also vorher durch Kochen zu sterilisieren. Am intensivsten zersetzen die Fäulnisbakterien die Ergotinlösungen. (D. Med. Wochenschr. **12.** 673—77.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

M. Nencki und **N. Sieber,** *Über das Hämin.* Das Hämin kann mit gutem Erfolge aus dem Blute mittels salzsaurem Amylalkohol erhalten werden. Man nimmt auf 400 g Blutpulver 20 ccm Salzsäure (vom spezifischen Gewicht 1,12) und 1600 ccm Amylalkohol. Der dabei aus dem Amylalkohol sich bildende rote Farbstoff ist leicht von dem Hämin durch Auswaschen mit Äthylalkohol und Äther zu entfernen.

Wenn man Hämin mit Essigsäureanhydrid eine Stunde lang zusammenbringt (Ber. Chem. Ges. **19.** 601), so werden Krystalle erhalten, welche 62,92 p. c. Kohlenstoff 5,17 p. c. Wasserstoff, 5,59 p. c. Chlor, 7,8 p. c. Stickstoff, 8,35 p. c. Eisen enthielten; es stimmen diese Zahlen annähernd auf die Formel eines *monoacetylierten Hämins*, $C_{32}H_{30}(C_2H_3O)ClN_4FeO_3$. Auch Hämatin liefert mit Essigsäureanhydrid ein amorphes Reaktionsprodukt, welches bei der Analyse nahezu dieselben Resultate ergab, wie das aus Hämin dargestellte Acetylderivat.

Die Bildung von Hämatoporphyrin aus Hämin und konzentrierter Schwefelsäure geht ohne Aufnahme von Sauerstoff vor sich, wie dies schon von Hoppe-Seyler beobachtet worden ist. Das Hämatoporphyrin besitzt die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}N_4O_5$, und ist mithin aus dem Hämatin, $C_{32}H_{32}N_4O_4Fe$, durch Abspaltung von Eisen und Aufnahme eines Moleküls Wasser entstanden. Vff. konnten nicht, wie Hoppe-Seyler angiebt, das Hämatoporphyrin aus Hämochromogen und verdünnten Säuren erhalten. Bei der Reduktion des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam entstand ein rotbraunes Produkt, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, 67,65 p. c. Kohlenstoff, 6,52 p. c. Wasserstoff und 8,68 p. c. Stickstoff enthält und im Spektrum drei Absorptionsstreifen giebt, welche denjenigen des Hexahydrohämatoporphyrins sehr ähnlich sind. (Arch. exper. Pathol. **20.** 325—32.)

Arnold Cahn, *Der Magensaft bei akuter Phosphorvergiftung.* Durch die Untersuchung einer Reihe von Magensäften, die von Kranken verschiedenster Art stammten, waren Cahn und v. Mering zu dem Schlufs gekommen, dafs selbst „die schwersten Erkrankungen des Magens nicht imstande sind, die Salzsäure aus dem Magensaft verschwinden zu lassen.“ Es hat den Anschein, als sei die Salzsäurebildung eine der haltbarsten Funktionen des Organismus, die selbst dann nicht erlöscht, wenn die erheblichsten Störungen denselben gleichzeitig betreffen. Man mufste sich deshalb die Frage vorlegen, ob es überhaupt eine Erkrankung des Magens gebe, bei der die Salzsäure nicht mehr sezerniert werden könne.

Am ehesten schien Vf. dies noch zu erwarten bei der akuten Phosphorvergiftung; treten doch bei dieser in exquisitem Mafse degenerative Zustände an den Magendrüsen auf, an deren Thätigkeit, der herrschenden Ansicht nach, die Bildung und Abscheidung der Salzsäure gebunden ist.

Der Vf. hat deshalb Versuche mit Hunden ausgeführt, welche das Vorhandensein von freier Fleischmilchsäure neben Salzsäure dargethan hat. Das Auftreten der ersteren im Magen ist etwas sehr Ungewöhnliches, da man sonst immer nur Gärungsmilchsäure findet, die auf die Zersetzung eingeführter Kohlehydrate zurückzuführen ist. Bei des Vfs. Versuchen war die Bildung dieser Säure ausgeschlossen, da die Tiere wochenlang nur mit Fleisch genährt waren. Es liegt nahe, diesen Befund mit der oft konstatierten Thatsache in Beziehung zu bringen, dafs bei der Phosphorvergiftung das Blut mit abnormen sauren Produkten überladen ist, die, wie wiederholt nachgewiesen, in den Urin als freie Säuren übergehen und als solche auch in nicht unbeträchtlichen Mengen in den sauren Magensaft abgeschieden werden. Es ist dies, so weit bis jetzt bekannt, der einzige Fall, dafs in den Magen eine andere Säure als Salzsäure sezerniert wird.

Die Produktion der Salzsäure selbst, wie die eines wirksamen Pepsins ist aber, wie aus zwei Versuchen mit Sicherheit hervorgeht, durchaus nicht behindert. Erfolgt eine Reizung, so antwortet auch die durch Phosphor so schwer geschädigte Magenschleimhaut mit einer ganz erheblichen Abscheidung von Salzsäure. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10.** 517—21. Ende August. Strafsburg.)

Arnold Cahn, *Die Magenverdauung im Chlorhunger.* Die Untersuchung, über welche in der vorstehenden Notiz berichtigt ist, hat gezeigt, dafs die Degeneration der

Magendrüsen, wie sie der Phosphor bewirkt, die Sekretion der Salzsäure und des Pepsins nicht aufhebt. Als ein anderer Weg, resp. ein Verschwinden oder doch eine wesentliche Verminderung der Salzsäurebildung herbeizuführen, erschien eine Versuchsanordnung, mit der es gelingt, die Chloride, aus denen ja die Salzsäure entstehen mufs, dem Organismus nach Möglichkeit zu entziehen. Bekanntlich kann man durch Darreichung einer chlorfreien Nahrung die Chloride aus dem Urin allmählich zum Verschwinden bringen. In den ersten Tagen wird das überschüssig vorhandene Chlor ausgeschieden, schliefslich aber wird der Urin chlorfrei, der Organismus hält seinen Bestand an diesem für ihn unentbehrlichen Material hartnäckig fest. Dennoch gelingt es, durch Darreichung einiger Salze, z. B. Salpeter, ihm noch weiteres Chlor zu entziehen. Fügt man dazu noch öftere Magenausspülungen, die man einige Zeit nach der Nahrungsaufnahme vornimmt, so kann eine weitere Chlormenge in Form von Salzsäure und Chloriden entzogen werden.

Wie verhält sich dabei die Salzsäurebildung? Es lassen sich allerlei Möglichkeiten denken. Entweder dieselbe bleibt erhalten, so lange eben derartige Versuche sich ausdehnen lassen; die Salzsäure wird abgeschieden, zur Verdauung benutzt, im Darm absorbiert und aufs neue sezerniert. Bedenkt man, dafs die jeweils in einer Verdauungsperiode ausgeschiedene Salzsäuremenge im Verhältnis zu dem Chloridvorrat des Organismus nur gering ist, so hat diese Annahme von vornherein viel für sich. Es wäre aber immerhin möglich, dafs man den Chlorhunger soweit treiben könnte, dafs keine Salzsäure mehr abgegeben werden kann. Entweder müssen dann auch andere Säuren auftreten, vielleicht jene vielbesprochenen „intermediären“ Säuren, oder aber, und das ist die dritte Möglichkeit, die Salzsäure verschwindet, es zeigt sich keine andere Säure, die Magenverdauung hört auf.

Zur Entscheidung dieser Frage hat der Vf. Versuchsreihen mit zwei Hunden ausgeführt, welche mit ausgekochtem, von Chloriden befreitem Fleisch, mit chlorfreier Carne pura, Fibrin, Rindstalg, Reis, Rohrzucker, Stärkemehl gefüttert waren. Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dafs die Salzsäure, sobald der Chlorvorrat des Organismus unter ein gewisses Mafs herabgeht, aus dem Magensaft völlig verschwindet; hierdurch wäre zugleich ein neuer, wenn auch indirekter, so doch bindender Beweis geliefert, dafs die Säure des Magensaftes ausschliefslich Salzsäure ist. Denn wie die Entziehung der Chloride im Futter auf die Abscheidung einer anderen Säure als Salzsäure Einflufs haben könnte, ist nicht einzusehen. An Schwefelsäure, Phosphorsäure verarmt der Organismus, wie bekannt, viel weniger, da Phosphor und Schwefel sich aus der Nahrung nicht entfernen lassen; thatsächlich zeigen die Versuche des Vfs., dafs in den chlorfreien Harnen noch beträchtlich Schwefel- und Phosphorsäure ausgeschieden wurden. Die Bildung einer organischen Säure im Mageninhalt, wie sie vielfach fälschlicherweise für die erste Zeit nach der Nahrungseinfuhr angenommen wurde, könnte erst recht nicht behindert sein.

Dafs die Salzsäuresekretion durch den Salzhunger aufgehoben wird, ist durch die Versuche des Vfs. bewiesen. Wenn sie aber fehlt, so zeigt sich bei Reizung der Magenschleimhaut durch Pfeffer, durch verdauliche Ingesta, dafs auch keine andere Säure auftritt. Bei intensivem Chlormangel wird der Mageninhalt neutral. Diese Thatsache spricht mit aller Sicherheit gegen die immer wieder auftauchenden Theorien, welche die Entstehung der Salzsäure durch eine im Innern des Magens vor sich gehende Zersetzung der Chloride mittels einer „intermediären“ Säure erklären wollen. Fehlt die Salzsäure, so müfste doch eine wenn auch noch so geringe saure Reaktion durch diese angenommenen sauren Körper sich erkennen lassen; es gelingt aber bei Hunden im Salzhunger Mageninhalt zu bekommen, der das empfindliche Lackmuspapier unverändert läfst. Es bleibt eben nichts anderes übrig, als mit der grofsen Mehrzahl der Physiologen den Ort der Salzsäurebildung in die Schleimhaut des Magens zu verlegen und diesem Organe die Fähigkeit zuzusprechen, aus den Chloriden durch irgend einen nicht genauer zu definierenden Vorgang Salzsäure zu bilden und nach dem Mageninnern abzugeben.

Mit dem Aufhören der Salzsäurebildung sistiert natürlich auch die Fleischverdauung im Magen; die Peptonisation des Eiweifses hört auf. Trotzdem zeigte sich in beiden Versuchen, dafs der Magen noch längere Zeit imstande bleibt, auch das nicht verdaute Eiweifs in den Darm weiterzuschieben, wo nach Ausweis der Bestimmung des Stickstoffes im Kote eine Verdauung durch den Pankreassaft und eine genügende Ausnützung statt hat. (Ztschr. f. physiol. Chem. **10**. 522—35. Ende August. Strafsburg.)

W. Skinner, *Pharmakologische Untersuchungen über das Atropin, Cocaïn und Caffeïn.* Versuche über die physiologische Wirkung des salzsauren Cocaïns für sich oder mit salzsaurem Atropin gemischt, mit salzsaurem Atropin allein und mit Caffeïn, gemischt mit salzsaurem Atropin. (Journ. Pharm. Chim. [5] **14**. 270—72.)

Johann Belky, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung der gasförmigen Gifte.* Vf. hat es sich zur Aufgabe gemacht, die Wirkung der giftigen Gase intra vitam zu beobachten. Die Untersuchung geschah spektroskopisch, indem die an der Oberfläche des

tierischen Körpers reflektierten Lichtstrahlen, besonders an solchen Stellen, wo die Haut rötlich gefärbt ist, noch mehr an den nur mit Epithel bedeckten Schleimhäuten, mit Spektroskopen à vision directe bei passender Beleuchtung beobachtet wurden. Wenn man nun dieses intra vitam beobachtete Blutspektrum an einem solchen Teile des Körpers untersucht, welcher leicht zu umschnüren und zu unterbinden ist, so kann sich das Blut wegen der lokalen Unterbrechung der Cirkulation in jenem Körperteile nicht erneuern, und da der Sauerstoff der aus dem Kreislaufe ausgeschalteten Blutmenge durch die Gewebe verbraucht wird, mufs das bekannte Spektrum des reduzierten Hämoglobins zustande kommen. Die Reduktion erfolgt eher, wenn der Körper vorher in Bewegung war, langsamer bei vorausgegangener Ruhe derselben. Vf. bediente sich zu seinen Versuchen der Ohren der Kaninchen, welche infolge ihrer Zartheit und Transparenz sowohl zur Untersuchung mit auffallendem, wie mit durchfallendem Lichte, als auch für die Unterbindung ganz passend schienen. Zunächst wurde festgestellt, dafs die Bildung des *Kohlenoxydhämoglobins* in der That schon während des Lebens und nicht erst nach dem Tode eintritt.

Bei den Versuchen mit *Blausäure* wurden während der ganzen Dauer der Agonie die beiden Oxyhämoglobinstreifen gut ausgedrückt beobachtet, und schon einige Minuten nach dem Tode vereinigten sie sich in einen seiner Lage nach dem reduzierten Hämoglobin entsprechenden Streifen. Zur vollständigen Aufklärung der Thatsache, dafs dieses Absorptionsband dem reduzierten Hämoglobin angehört und mit jenem Absorptionsstreifen, den Preyer bei Behandlung extravaskulären Blutes mit Blausäure fand, nicht identisch ist, wurde die weitere Prüfung jenes Streifens, resp. des ihn verursachenden Blutes bei unversehrten Gefäfsen des Ohres nötig. War es in der That das Absorptionsband des reduzierten Hämoglobins, so mufste es sich bei der Oxydation in zwei Streifen auflösen; gehörte es hingegen dem Blausäurehämoglobin an, so durfte es sich bei der Oxydation nicht verändern, die beiden Streifen konnten nur durch die Reduktion zustande kommen. Nachdem das Ohr des Kaninchens in kaltes, absorbierte Luft enthaltendes Wasser getaucht war, traten nach einiger Zeit die beiden Streifen des Oxyhämoglobins auf.

Aus diesem Resultate folgt, dafs diejenigen Störungen, welche in der Respiration des Versuchstieres zu beobachten sind, durch die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Blutes nicht bedingt sein können, wenigstens nicht durch solche, welche sich auch durch das veränderte spektrale Verhalten des Blutes kundgeben. Es folgt ferner hieraus, dafs das Oxyhämoglobin des Blutes weniger als sonst reduzierbar ist, und hierdurch wird Gäthgen's diesbezügliche Beobachtung, dafs bei Blausäurevergiftung die Oxydation leidet, bestätigt, und zwar hauptsächlich deshalb, weil das Hämoglobin den Sauerstoff fester an sich gebunden hält und ihn an die Gewebe nur schwer abgiebt. Einige Minuten nach Eintritt des Todes bei Blausäure- und Cyankaliumvergiftungen enthält das Blut noch Oxyhämoglobin, dann erfolgt die Reduktion, welche bei Einwirkung von Sauerstoff wieder der Oxydation zu Oxyhämoglobin den Platz räumt; es bietet sich also das Bild dar, wie bei anderen Todesarten: das in den Gefäfsen befindliche Blut enthält reduziertes Hämoglobin.

Das *Stickoxydul* vermag, trotzdem es aufserhalb des Organismus die Verbrennung nicht nur nicht stört, sondern dieselbe sogar gewaltig befördert, den Sauerstoff im Organismus nicht zu ersetzen, wahrscheinlich deshalb, weil es im Organismus nicht zerlegt wird. Die verursachte Asphyxie ist nicht die Folge der aktiven Wirkung des Stickoxyduls, sondern ist dadurch bedingt, dafs es freien Sauerstoff nicht enthält. In dieser Hinsicht mufs es beurteilt werden wie Stickstoff, Sumpfgas und andere indifferente Gase.

Bei Einatmung von *Stickoxyd* kommt die Reduktion am eingeklemmten Ohre in $1^1/_2$ Minute zustande. Im Momente des Todes ist das Absorptionsband des reduzierten Hämoglobins zugegen. Einige Minuten nach Eintauchen des Ohres in Wasser sind die beiden Oxyhämoglobinstreifen zu beobachten.

Die Versuche ergaben, dafs das eingeatmete Stickoxyd oxydiert wird auf Kosten des Sauerstoffes des Oxyhämoglobins. Bei Unterbrechung des Experimentes in einem Zeitpunkte, in dem diese Reduktion schon gröfstenteils vollendet ist, wird von neuem Oxyhämoglobin gebildet, zum Beweise dafür, dafs keine solche Verbindung des Stickoxydes und Hämoglobins im Spiele sei, welche die Sauerstoffaufnahme hemmen würde. Die sich bildende Untersalpetersäure wird durch das Blut, wahrscheinlich durch dessen alkalische Reaktion, gebunden, da die Agonie so rasch verläuft, ist es nicht wahrscheinlich, dafs die Säure sich in solchem Mafse ansammeln könnte, um dieses jähe letale Ende zu verursachen. Humphry fand, dafs ein mit Stickoxyd behandeltes Blut purpurrot sei, Wintschgau dagegen, dafs es seinen Dichroismus verliere, was allerdings bei extra vasculär mit Stickoxyd behandeltem Blute stattfindet, aber intra vasculär weder intra vitam, noch post mortem der Fall sein kann, weil das Blut eines mit Stickoxyd vergifteten Tieres redu-

ziertes Hämoglobin enthält, dunkelrot ist, sich bei Berührung mit Luft in Oxyhämoglobin umwandelt und dementsprechend eine hellrote Farbe annimmt.

Durch *Ammoniakgas* wird das Oxyhämoglobin des Blutes reduziert und es kann, auch wenn die Konzentration nicht bis zur Irrespirabilität gesteigert wird, durch Asphyxie der Tod eintreten. Wenn die Einatmung noch beizeiten unterbrochen wird, kann sich das Oxyhämoglobin des Blutes restituieren. Welches Schicksal das Ammoniak im Organismus erleidet, ist unbekannt.

Der *Schwefelwasserstoff* ist nach dem Vf. als eines der giftigsten Gase zu betrachten, wenn er in der entsprechenden Konzentration eingeatmet wird. Der Schwefelwasserstoff entzieht dem Oxyhämoglobin Sauerstoff und oxydiert sich mit einem Teile desselben zu Wasser. Man kann dabei annehmen, dafs der freigewordene Schwefel die kohlensauren und phosphorsauren Salze des Kaliums und Natriums zu Sulfiden umwandelt, die bei Gegenwart von Sauerstoff eine grofse Neigung zeigen, sich zu Hyposulfiten, sogar zu Sulfaten zu oxydieren. Es reduziert also der Schwefelwasserstoff das Oxyhämoglobin vehement; derselbe vereinigt sich mit dem Blute nicht, das durch ihn reduzierte Blut wird an der Luft wieder oxyhämoglobinhaltig. Hierin liegt auch der Grund, warum das Spektrum des Blutes an Schwefelwasserstoff Vergifteter nichts abnormes entdecken liefs. (Virchow's Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. **106.** 148—65. Klausenburg.)

Luigi D'Emilio, *Trefusia (natürliches Eisenalbuminat).* Dieses Präparat, welches auf der wissenschaftlichen Ausstellung der 59. Naturforscherversammlung sich befand, soll nach den Angaben des Verfertigers aus nichts anderem, als dem festen Bestandteile des arteriellen Blutes junger, kräftiger Rinder bestehen und bei Anämie, Chlorose, Dystrophien des Blutgewebes, Schwächezuständen aller Art besonders gute Dienste leisten. V. Gauthier in Neapel hat dieses Präparat, dessen Name sich von „τρέφω“ (ich nähre) ableitet, mit folgenden Resultaten untersucht: die Trefusia enthält 89,73 Eiweifsstoffe, 2,47 Extraktivstoffe, 6,29 Asche, 0,382 p. c. Eisenoxyd. Künstliche Verdauungsversuche mit der Trefusia fielen günstig aus. (Berlin 1886).

J. Berdez und **M. Nencki,** *Über die Farbstoffe der melanotischen Sarkome.* Aus der Leber und der Milz eines mit melanotischen Sarkomgeschwüren behafteten Menschen wurde ein Farbstoff erhalten, den die Vff. *Phymatorhusin* nennen. *Hippomelamin* ist der in melanotischen Sarkomen des Pferdes enthaltene Farbstoff. Die vier Analysen des Phymatorhusins lieferten 53,10—53,90 Kohlenstoff, 3,82—4,21 Wasserstoff, 10,06—11,01 Stickstoff und 10,04, resp. 10,13 p. c. Schwefel. Das Hippomelamin ergab bei vier Elementaranalysen: 53,52—55,62 Kohlenstoff, 3,74—3,92 Wasserstoff, 10,48 und 10,87 Stickstoff und 2,87, 2,78 und 2,81 p. c. Schwefel. Beim Schmelzen mit Kali lieferte das Phymatorhusin: Ammoniak, Skatol, Fettsäuren, Nitrile, Blausäure, Schwefelwasserstoff, eine schwefelhaltige organische Säure und einen phenolartigen Körper, der mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung gab. Aus dem Hippomelamin wurde bei der gleichen Behandlung Ameisensäure, Blausäure (wahrscheinlich auch andere kohlenstoffreichere Nitrile), Bernsteinsäure und eine amorphe Säure, die *Hippomelaminsäure*, erhalten. (Arch. experim. Pathol. **20.** 346—61.)

Guérin, *Über das Gelosin.* Das Gelosin ist eine Schleimsubstanz, dargestellt aus Gelidium corneum einer japanischen Alge, und kommt im Handel in Form kleiner weifser Stücke vor von aufserordentlicher Leichtigkeit. Es ist durch seine Porosität geeignet, grofse Mengen medizinischer Substanzen, welche in reinem Wasser oder in alkoholisiertem angesäuertem und alkalischem Wasser löslich sind, in sich aufzunehmen. Ebenso kann man ihm verschiedene Salze, Säuren, Pulver und Extrakte inkorporieren. Durch langsame Zusammenziehung giebt es diese Medikamente allmählich wieder ab und überträgt dieselben an den Ort, wo ihre Wirkung gewünscht wird, in Wunden, Höhlungen u. dergl.

So erleidet es allmählich eine vollständige Austrocknung und erlangt schliefslich sein ursprüngliches Volum wieder. Durch Befeuchten mit Wasser bläht es sich von neuem auf und kann zu demselben Zwecke angewendet werden, wie das erste Mal. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 318—19.)

Armin Huber, *Beobachtungen über Chylurie.* Vf. teilt die Analysen eines an Chylurie Erkrankten mit, welche folgendes Ergebnis hatten:

In 100 ccm Harn waren vorhanden:

Datum Menge des Harns in ccm	Aussehen	Spez. Gew.	Feste Bestandteile	Organische Bestandteile	Anorgan. Bestandteile	Harnstoff	Harnsäure	Albumin	Fett	Chlornatrium	H_2SO_4	P_2O_5
15/16. II.*	stark milchig	1,0181	5,062	—	—	2,499	0,034	1,504	0,410	0,9551	—	—
16. II. †	klar	1,019	4,123	—	—	2,030	0,025	frei	Spur	0,5964	—	—
16/17.17/18.II.*	milch. getrübt	1,023	5,144	3,822	1,1224	2,727	0,022	0,847	0,1192	0,4178	0,1949	0,11[illegible]
17/18. II. †	klar	1,020	4,149	2,664	1,485	2,499	Spur	Spur	Spur	0,6566	0,2197	0,0[illegible]
18/19. II. *	milch. kaffeefarben	1,055										
19. II. †	klar	1,005	0,764	0,588	0,176	0,545	Spur	frei	frei	Spur	Spur	0,0[illegible]
20. II. † 1560	nicht ganz klar	1,011	2,451	1,504	0,947	1,427	Spur	Spur	frei	0,7163	0,105	0,0[illegible]
20/21. II. * 630	stark milchig gefärbt	1,024	5,721	4,368	1,413	2,763	0,0346	1,056	0,2844	0,9013	0,216	0,15[illegible]
21. II. † 1170	klar	1,025	4,867	2,957	1,910	2,556	0,0224	frei	Spur	1,3908	0,3053	0,14[illegible]
21/22. II. * 870	grüngelblich schillernd	1,024	5,840	3,959	1,880	2,560	0,028	1,2938	frei	1,3789	0,2333	0,12[illegible]
22. II. † 620	ziemlich getrübt	1,022	3,3114	2,067	1,776	1,338	0,0222	0,0765	Spur	1,4028	0,2255	0,1[illegible]
22/23. II. * 650	milchigweiſs	1,020	8,478	7,151	1,327	2,504	0,027	2,4932	2,121	0,7819	0,2639	0,0[illegible]
23. II. † 550	klar	1,027	5,285	3,178	2,057	3,012	0,056	0,0824	Spur	1,5401	0,283	0,21[illegible]
23/24. II. * 1240	milch. kaffeefarben	1,024	5,299	3,408	1,892	3,139	0,035	0,2140	0,028	1,516	0,194	0,11[illegible]
24. II. † 340	klar	1,022	4,557	2,779	1,778	2,598	0,033	Spur	Spur	1,4983	0,215	0,2[illegible]
24/25. II. * 620	völlig klar	1,025	5,772	4,371	1,401	2,010	0,037	Spur	Spur	0,7222	0,2697	0,1[illegible]
25. II. † 1270	klar	1,026	5,408	3,555	1,853	3,359	0,066	Spur	Spur	1,3530	0,2054	0,15[illegible]
25/26. II. * 200	beinahe ganz klar	1,026	5,759	3,912	1,848	3,667	0,044	0,1094	frei	1,1739	0,1716	0,15[illegible]
26. II. † 500	milchig lehmfärben	1,027	6,219	4,164	2,056	3,212	0,043	0,5510	0,2586	1,2933	0,159	0,2[illegible]
26/27. II.* 1600	klar	1,009	2,384	1,880	0,504	1,774	Spur	frei	frei	0,3382	Spur	0,0[illegible]

* Nachtharn. † Tagharn.

Lecithin und Cholesterin fanden sich in drei darauf untersuchten Proben, Zucker war in keiner Probe vorhanden, der Harn vom 15/16.* und 21/22.* zeichnete sich durch einen etwas stärkeren Kreatiningehalt aus, der erstere enthielt davon 0,532 g in 100 ccm. Das Maximum des Gehaltes an Ätherschwefelsäuren betrug 0,0267, das Minimum 0,006. Indican befand sich in einigen darauf geprüften Proben. Leucin und Tyrosin, auf welche drei allerdings nicht mehr ganz frische Proben geprüft wurden, konnte nicht nachgewiesen werden. Der Kalkgehalt schwankte zwischen 0,198—0,003.

Am 22. Februar bekam der Patient 250 g Leberthran und fettreiche Kost, daher die enorme Steigerung des Fettgehaltes. Nach dem Genusse des Leberthrans stieg auch der Eiweiſsgehalt bedeutend, wogegen Hungern und magere Kost den Fettgehalt auf Spuren heruntersetzte, resp. ganz zum Verschwinden brachte. (Harn vom 25. und 25/26. II.) Ferner hat die Untersuchung dargethan, daſs die chylösen trüben Harne mehr spezifische Harnbestandteile enthalten, als die klaren, annähernd normalen Harnportionen. (Arch. pathol. Anatom. und Physiol. **106**. 126—47. Zürich.)

K. Morgenstern, *Über Einrichtungen zur Reinigung gewerblicher Abfallwässer.* Mit 20 Abbildungen. (D. Ind.-Ztg. **27**. 375—76.)

Ernst Schmidt, *Über das Vorkommen von Vanillin in der Asa fötida.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 534—35.)

G. Henke, *Über den Milchsaft einiger Euphorbiaceen.* (Arch. Pharm. [3.] **24**. 729—759.)

7. Analytische Chemie.

S. Zeisel, *Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl.* Das vom Vf. (S. 439) angegebene Verfahren eignet sich nicht für Verbindungen, welche leicht flüssig sind. Die Umsetzung solcher Verbindungen mit Jodwasserstoff bewirkt der Vf. durch zweistündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren. Er benutzte dazu Röhren von 30—35 cm Länge und 1,2—1,5 cm innerer Weite. Da dieses Rohr luftdicht in einen gebohrten Kork eingesetzt werden soll, ist der entsprechende Schwanz des Rohres nicht durch Ausziehen hergestellt, sondern durch Anlöten eines (cylindrischen) Glasrohres von 1—2 mm innerer Weite. Von der zu analysierenden Substanz wird je nach dem gröfseren oder geringeren Methoxylgehalte derselben 0,1—0,3 g in einem leicht zerbrechlichen zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen. Um das Zertrümmern desselben im geschlossenen Rohre zu erleichtern, schliefst man ein 2 cm langes, scharf abgeschnittenes Stück einer gewöhnlichen Biegeröhre mit ein. Das zuletzt geschlossene Ende des Rohres mufs so geformt sein, dafs ein Kautschukschlauch gut schliefsend darüber gezogen werden kann. Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, doch so beschaffen sein, dafs sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie, nach dem Erhitzen, anfeilt. Die Menge und Konzentration der Jodwasserstoffsäure bleiben so, wie Vf. sie in seiner ersten Mitteilung angegeben hat.

Nach dem Erhitzen wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angelöteten Schwanze in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückflufskühler verbindet. In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (**Z**), durch dessen Drehung die über seinen unteren horizontalen Arm hinweg ragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann.

Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger, dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits im richtigen Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt. Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen. Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Teil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so verfahren, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen.

Die Methode kann auch ohne weiteres zu einer *Wertbestimmung des Methylalkohols* dienen.

Ebenso hat sich der Vf. durch einen Versuch überzeugt, dafs sie auch ohne jede Änderung *zur Bestimmung von Äthoxyl* verwendet werden kann; dagegen ist sie nicht für die Analyse schwefelhaltiger Methyläther benutzbar. (Monatsh. **7**. 406—409. [8. Juli.] Wien.)

John B. Haycraft, *Eine neue Methode für die quantitative Bestimmung der Harnsäure.* Wenn man zu einer Auflösung von doppeltchromsaurem Natrium eine Auflösung von salpetersaurem Silber hinzufügt, so erfolgt kein Niederschlag von harnsaurem Silber; das Silber wird unmittelbar reduziert, und der schwarze Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich. Wenn aber die Lösungen des harnsauren Natriums zuerst ammoniakalisch gemacht werden, so erfolgt nach Zusatz von Silbernitrat alsbald ein gallertartiger Niederschlag, bestehend aus harnsaurem Silber. Das Silber wird aber teilweise reduziert, ehe man es sammeln und rein auswaschen kann. Vf. findet nun, dafs nach vorherigem Zusatze von etwas doppeltkohlensaurem Natrium diese Reduktion verhindert wird. Dasselbe gilt von dem doppeltharnsauren Natrium im Harn; die Phosphate und Chloride bleiben gelöst, das harnsaure Silber dagegen wird nach Zusatz von ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Um die Quantität des Silbers in diesem Niederschlage zu bestimmen, wurde derselbe auf einem Filter gesammelt und in Salpetersäure aufgelöst, in welcher er sich sehr leicht löst.

Zur Bestimmung des Silbers in dieser Lösung wurde ein Verfahren eingeschlagen,

welches VOLHARD (78. 156) vor kurzem eingeführt hat, und welches für die Bestimmung des Silbers in einer sauren Flüssigkeit verwendbar ist.

Die einzige Schwierigkeit bietet das Filtrieren und Waschen des harnsauren Silbers. Es ist gallertartig und verstopft das Filter. Es ist daher notwendig, dafs man sich einer (SPRENGEL'schen) Luftpumpe und eines Asbestfilters bedient. Wenn man dies thut, dauert das ganze Verfahren kaum länger, als eine halbe Stunde. Das Filter sollte man in folgender Weise zubereiten.

Ein kleiner Trichter wird mit Glasstücken halb gefüllt; etwas Asbest wird mit Wasser geschüttelt, bis die Fasern sich voneinander trennen und eine gleichförmige, weiche Masse bilden. Diese wird auf die Glasstücke in dem Trichter gegossen. Sie soll eine gleichförmige, ungefähr einen Viertel Zoll dicke Schicht bilden. Das Filter kann öfters gebraucht werden. (Ztschr. anal. Chem. **25.** 165—67.)

Walter D. Green, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Harnstoff durch die Hypobromitmethode mit dem Apparate von Russel und West.* Bei dem Apparate von RUSSEL und WEST gelangt ein Teil der sich aus dem Harnstoffe bei der Zersetzung mit Hypobromit entwickelnden Kohlensäure nicht zur Absorption. Aus diesem Grunde wird der Stickstoffgehalt und damit auch der Harnstoffgehalt zu hoch gefunden. Bei den Apparaten von HÜFNER und H. GREENE findet eine vollkommene Absorption der Kohlensäure statt, und somit ist auch der erwähnte Fehler hier vermieden. (Amer. Chem. Journ. **8.** 124—27.)

Edgar Moore Green, *Über den Wert der Brücke'schen Methode zur Entfernung von störenden Substanzen aus dem Urin bei der Bestimmung des Traubenzuckers.* Vf. weist nach, dafs bei jeder Operation, welche nach BRÜCKE zur Entfernung von Kreatinin, Harnsäure etc. aus zuckerhaltigem Harn vorgenommen werden mufs, eine gewisse Menge Traubenzucker verloren geht und sich dadurch der Bestimmung entzieht. Man findet schliefslich nicht mehr als 40—60 p. c. der ursprünglichen Menge an Glykose in der Lösung. (Amer. Chem. Journ. **8.** 139—52.)

H. Beckurts, *Über die Einwirkung von Chlorwasser auf Brucin.* Hierbei bildet sich Dichlorbrucin, welches ein amorpher, in Wasser mit intensiv roter Farbe sich leicht lösender Körper ist. Auf seiner Bildung beruht die FLÜCKIGER'sche Verbesserung der Strychninreaktion. Durch Einwirkung von Bromwasser auf Brucin entsteht zunächst bromwasserstoffsaures Dibrombrucin, welches beim Verdunsten sich in bromwasserstoffsaures Brucin und Dibrombrucin spaltet. Das Dibrombrucin löst sich in Wasser gleichfalls mit kirschroter Farbe und steht dem Chlorderivat sehr nahe. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Berlin 1886. 204—5. Braunschweig.)

E. Bouilhon, *Bestimmung des Trockenextraktes von Wein.* Hierzu ist mehrfach die Beimengung poröser Substanzen vorgeschlagen worden. Hierdurch ergeben sich aber Ungenauigkeiten, weil die Resultate mit der Menge der zugesetzten Substanz und der Gröfse der benutzten Gefäfse schwanken. Der Vf. hat durch zahlreiche Versuche konstatiert, dafs durch jede Vergröfserung der Oberfläche das Gewicht des Rückstandes infolge der Verdampfung von Glycerin vermindert wird, und zwar nicht selten in sehr beträchtlichem Verhältnisse.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, mufs man immer dasselbe Volum Wein und Abdampfschalen mit flachem Boden und von bestimmtem Durchmesser anwenden, welche man unter der Glocke der Luftpumpe genau horizontal stellt. (C. r. **103.** 478. [12.] September.)

Guido Bodländer, *Zur Analyse der Peptone.* Vf. sucht vor allen Dingen die Vorwürfe zu widerlegen, welche von KÖNIG (86. 27) betreffs der vom Vf. angewandten Methoden zur Bestimmung der Proteïnstoffe (BODLÄNDER, ein neues Fleischpepton etc., Bonn 1884) erhoben worden sind, und wendet sich besonders gegen den Vorwurf, dafs seine angewandte Untersuchungsmethode keine konventionelle sei, und deshalb die Untersuchungsresultate nicht vergleichbar seien mit denen, die durch Fällung mittels Ferriacetat und Natriumphosphorwolframat erhalten würden.

Die vom Vf. verwandte Methode beruht auf der Thatsache, dafs Peptone und Eiweifskörper durch Sättigung ihrer Lösungen mit Ammoniumsulfat ausgefällt werden. (HEYNSIUS, **85.** 308). KÜHNE (Verhandl. der naturhist.-med. Ver. Heidelberg N. F. **3.** 4. Hft.) sowie auch der Vf. haben nun festgestellt, dafs sowohl in den Präparaten von KOCHS wie von KEMMERICH alle Proteïnkörper durch Ammoniumsulfat gefällt werden; aufserdem konnte durch einen Versuch konstatiert werden, dafs Fleischbasen durch dieses Salz nicht mitgefällt werden, und dafs sie auch bei stärkerer Konzentration der Lösungen nicht durch das ausgefällte Pepton mitgerissen würden, dies bewies eine grofse Anzahl von Ver-

suchen, in denen einer Lösung von bekanntem Peptongehalte proteïnfreie Fleischextraktlösungen oder wechselnde Mengen Wasser zugefügt wurden.

In allen Fällen war die Menge des gefällten Peptons nahezu, mit Abweichungen von weniger als $^1/_{50}$ ihres Wertes, die berechnete. Nur bei sehr grofsen Konzentrationen wird wohl etwas von den Fleischbasen mitgerissen; man erkennt dies aber bald an der dunkleren Färbung des Präzipitates und kann den daraus erwachsenden nur geringen Fehler vermeiden durch Wiederauflösen des gesammelten Niederschlages und erneutes Fällen mit Ammoniumsulfat.

Für die Analyse der Peptonpräparate hat sich nun folgender Gang als der zweckmäfsigste herausgestellt.

5—10 g der zu untersuchenden, nicht getrockneten Substanz werden in ca. 300 ccm Wasser gelöst, mit ca. 5 ccm Essigsäure versetzt, ein Niederschlag von unlöslichem Eiweifs, gewöhnlich noch mit Krystallen von Erdphosphaten vermischt, wird auf gewogenem Filter gesammelt und nach dem Trocknen gewogen; wird die beim Verbrennen des Niederschlages hinterbliebene Asche von dem Gewichte desselben abgezogen, so erhält man die Menge des unlöslichen Eiweifs.

Das Filtrat von obigem Niederschlage teilt man in zwei gleiche Teile. Der eine wird zur Abscheidung des löslichen Eiweifs, resp. des entsprechenden Leimderivates mit Natriumsulfat in gelinder Wärme versetzt und der Niederschlag (Pepton I.) auf gewogenem Filter gesammelt, mit Essigsäure haltender gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen, getrocknet und gewogen; die Aschen des Niederschlages und Filters werden vom erhaltenen Gewichte abgezogen. Etwaiges Natriumsulfid in der Asche wird durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und der Überschufs der Säure durch Glühen mit Ammoniumcarbonat verjagt. Das Gewicht des Niederschlages, vermindert um das der Asche, giebt die Menge der löslichen Eiweifs- und Leimstoffe oder des *Propeptons*.

Die andere Hälfte der vom unlöslichen Eiweifs abfiltrierten Flüssigkeit wird in der Kälte so lange mit Ammoniumsulfat versetzt, bis sich nichts davon mehr löst; der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gewaschen, getrocknet und gewogen. Darauf wird er wieder gelöst und die Menge des beigemengten Ammoniumsulfates durch Fällen der Schwefelsäure mit Bariumchlorid bestimmt. Zieht man seine Menge, sowie die des vorher bestimmten Propeptons von der des gesamten Niederschlages ab, so erhält man die Menge des *Mesopeptons*.

Wendet man zur Fällung des Propeptons andere Salze, etwa Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat an, so werden die Zahlen für Propepton und Mesopepton andere; die Summe beider Präparate, auf die es allein ankommt, bleibt immer dieselbe, und die Unterscheidung zwischen beiden hat für praktische Zwecke geringere Bedeutung. Nach diesem Gange wurde bei folgenden Präparaten das in der Tabelle verzeichnete Resultat gefunden, bei welchem der hohe Gehalt der beiden Fleischextrakte an Proteïnkörpern auffallen mufs, während es doch als Forderung an einen reinen Fleischextrakt gilt, dafs er von Albuminaten aller Art frei sei.

Da es nun in dem ganzen Verfahren der Darstellung von Fleischextrakt keinen Prozefs giebt, bei welchem Eiweifs peptonisiert werden könnte, so ist die Möglichkeit anzunehmen, dafs durch Extraktion des Fleisches bei zu hoher Temperatur *Leim* in das Präparat hinein gelange, der dann durch längeres Erhitzen der wässerigen Lösung während des Eindampfens leicht in löslichen Leim übergeht.

Der letztere läfst sich nun von wirklichem Eiweifspepton schwer unterscheiden; er fällt durch Ammonsulfat ebenso wie durch Phosphorwolframsäure aus seinen Lösungen, und so kann es kommen, dafs der für die Ernährung wie seinem Marktwert nach wenig wertvolle lösliche Leim die Anwesenheit des höchst wertvollen Eiweifspeptons vortäuscht.

In dem Fleischextrakte soll weder der eine noch der andere vorhanden sein, nach dem allgemein bekannten Fabrikationsgange kann das Eiweifspepton nur in minimaler Menge, wohl aber leicht das „Leimpepton“ hinein gelangen.

	Wasser	In der Trockensubstanz			
		Eiweifs	Propepton	Mesopepton	Proteïne zusammen
KOCHS' Pepton . . .	43,70	3,55	14,75	35,88	54,18
KEMMERICH'S Pepton . .	40,10	6,93	25,62	34,53	67,08
„ Extrakt . .	20,13	0,86	15,45		16,31
LIEBIG'S Extrakt . . .	19,70	0,31	8,68		8,99

Da nach dieser Erfahrung die Möglichkeit vorhanden ist, daſs auch in den als „Fleischpeptone“ in den Handel kommenden Präparaten Leimpepton neben dem Eiweiſspepton oder ausschlieſslich enthalten sei, so wird es bei der Beurteilung dieser Präparate darauf ankommen, nicht nur zu fragen, wie viel Proteïnkörper sie in löslicher oder unlöslicher Form enthalten, sondern auch welcher Art diese Körper sind, ob Leim- oder Eiweiſsderivate, resp. in welchem Verhältnisse sind dieselben in dem Präparate gemischt.

Sowohl die Farbe, als auch das Verhalten des Kochs'schen und Kemmerich'schen Peptons in der Hitze lassen die Annahme zu, daſs in letzterem viel Leim vorhanden sei. Auch wird man zur Unterscheidung der von Kochs aufgestellten Behauptung, daſs der höhere Schwefelgehalt seines Präparates auch für einen höheren Eiweiſsgehalt desselben spreche, die Berechtigung nicht versagen können. Da auch von dem Kochs'schen Präparate ein weit gröſserer Teil bei 160° in die unlösliche Form übergeht, als von dem Kemmerich'schen, so dürfte daraus wohl ein Schluſs auf den gröſseren Inhalt an Eiweiſspepton in dem Kochs'schen Fleischpepton zu ziehen sein (Hofmeister, **78.** 552 f.; Kühne, l. c.). (Ergänzungshefte z. C.-Bl. f. allg. Gesundh.-Pfl. **2.** 179—190. Hannover.)

W. Kochs, *Über die Bestimmung des Schwefels in Eiweiſskörpern.* (Eine Entgegnung an Herrn Prof. E. Salkowsky.) Salkowsky (Med. Centralbl. 1885. Nr. 7) will durch das Verhalten der Kochs'schen und Kemmerich'schen Fleischpeptone einigen den Eiweiſskörpern eigentümlichen Reaktionen gegenüber darthun, daſs beide Präparate in die Klasse der Eiweiſspeptone gehören, was Vf. zu widerlegen versucht (vgl. **85.** 145).

Der Schwefelgehalt eines Eiweiſskörpers entscheidet, ob derselbe zu den eigentlichen Eiweiſskörpern oder den Leimen gehört und giebt auch für Gemenge von Eiweiſskörpern, wie sie die Peptonpräparate darstellen, verglichen mit den für Eiweiſs bekannten Werten, einen Maſsstab ab für die Mengenverhältnisse von Leim- und Eiweiſspepton. Die Abweichung der zuerst vom Vf. (**85.** 145, Med. Centralbl. 1885. Nr. 3) angegebenen Schwefelzahlen von denen, welche Fresenius fand, ist durch die für Eiweiſskörper ungenügende Carius'sche Methode erklärt, durch welche bei den angewandten Temperaturen keine völlige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure stattfand. Es ist für den Ausfall der Resultate gleichgültig, ob man zwei Stunden auf 120°, oder selbst drei Stunden auf 200° erhitzt. Eine noch stärkere Erhitzung der Röhren war wegen der häufigen Explosionen speziell für Fibrin und Acidalbumin nicht gut anwendbar. Hoffentlich wird es gelingen, die Körper, welche nach Carius allein aufgeschlossen werden, zu isolieren. Die Liebig'sche Methode der Schwefelbestimmung liefert gut übereinstimmende und zweifellos den Schwefelgehalt der in Rede stehenden Körper richtig angebende Zahlen. Es ist anzunehmen, daſs die Eiweiſskörper des Muskels etwa 1 p. c. oder 1,2 p. c. Schwefel enthalten, der Muskelleim dagegen völlig schwefelfrei ist. Getrocknetes und entfettetes Fleisch besitzt 75,5 p. c. Eiweiſskörper, 6,6 p. c. Leim und 17,9 p. c. Asche; für die Eiweiſskörper berechnet sich der Schwefelgehalt zu 1,1 p. c.

Wegen massenhafter und stürmischer Gasentwickelung ist die Liebig'sche Methode der Schwefelbestimmung für manche Körper, besonders aschefreie Eiweiſssubstanzen, unbequem. Derartige Substanzen dampft man zuerst mit etwa dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) auf dem Wasserbade ein und schmilzt die zurückbleibende Krystallmasse mit Kali und wenig Salpeter im Silbertiegel. Man erhält nach diesem Verfahren die gleichen Resultate, als wenn man genau nach Liebig arbeitet. (Ergänzungshefte z. C.-Bl. f. allgem. Gesundh.-Pfl. **2.** 171—78. Bonn.)

Clifford Richardson, *Über die Prüfung von Whisky.* Bei der Untersuchung einer Anzahl von Whiskysorten wurde gefunden, daſs ein starker Branntwein, welcher sechs Monate alt war, im Mittel nur 0,0337 p. c. feste Bestandteile enthielt, während ein vier oder fünf Jahre alter 0,2 p. c. nicht überschreitet. Der Rückstand der im Kleinhandel befindlichen Branntweine enthält mehr feste Bestandteile, welche augenscheinlich von einem Zusatze den Geschmack verbessernder Substanzen herstammen. Bei 20 der untersuchten Proben variierte der Prozentgehalt an Alkohol innerhalb ziemlich enger Grenzen: nur eine Probe enthielt mehr als 44 Gewproz. Alkohol, drei Proben enthielten über 43 und nur ebenso viel unter 42 Gewproz., 22 Proben zwischen 42—43 Gewproz. (Amer. Chem. Journ. **7.** 425—27.)

Kleine Mitteilungen.

Die Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit Bezug auf die neuesten Forschungen auf dem Gebiete der Ptomaïnforschung, von H. Beckurts. (Aus einem Vortrage auf der 15. Generalversammlung des deutschen

Apothekervereins zu Düsseldorf.) Die Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen bietet Schwierigkeiten dar, welche dadurch hervorgerufen werden, daſs bei der Fäulnis eiweiſsartiger Körper pflanzlichen und tierischen Ursprunges basische Verbindungen, die Ptomaïne SELMI'S, entstehen, welche in ihrem allgemeinen Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien den Alkaloiden gleichen. Einige der beschriebenen Ptomaïne gleichen sogar hinsichtlich bestimmter Reaktionen bestimmten Pflanzenalkaloiden, andere verdecken die charakteristischen Reaktionen derselben.

Die Körper, welche nach dem Vorgange SELMI'S Ptomaïne genannt wurden, sind nicht zu identifizieren mit den heute denselben Namen führenden Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung. Nach SELMI versteht man unter Ptomaïnen mit den verschiedenen Lösungsmitteln isolierte Extrakte, oft toxisch wirkende, oft physiologisch unwirksame sirupöse oder ölige Körper von den allgemeinen Reaktionen der Pflanzenalkaloide, niemals aber im Sinne exakter Forschung wohl charakterisierte, chemische Verbindungen. Solche, den Stempel der Reinheit nicht besitzende Körper werden auch heute leider noch gar zu oft als Ptomaïne beschrieben. Wesentlich verschieden von diesen Ptomaïnen sind die mit demselben Namen belegten, wohl charakterisierten chemischen Individuen, welche als Produkte der Fäulnis erkannt sind. Die Ptomaïne SELMI'S haben von dem Standpunkte der wissenschaftlichen Erforschung der bei der Fäulnis entstehenden basischen Verbindungen höchstens ein historisches Interesse, dürfen aber bei Beurteilung der in diesem Vortrage zu erörternden Fragen nicht vernachlässigt werden, da die zur Isolierung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen benutzten Verfahren oft zu den unreinen, von SELMI als Ptomaine bezeichneten Körpern führen.

Nach dieser Einleitung wurden die wichtigsten Beobachtungen über Ptomaïne in chronologischer Reihenfolge angeführt. Aus diesen Mitteilungen sei nur erwähnt, daſs Vf. FRANCESCO SELMI, dem verdienstvollen Forscher auf dem Gebiete der Fäulnisbasen allerdings das Verdienst zuschreibt, auf die Bedeutung dieser Basen für die gerichtliche Chemie zuerst aufmerksam gemacht zu haben, aber MARQUARDT, einen Stettiner Apotheker, in Übereinstimmung mit anderen, als den bezeichnet, welcher zuerst im Jahre 1865, acht Jahre vor SELMI'S bedeutungsvoller Mitteilung, das Auftreten eines basischen Fäulnisproduktes, von ihm Septicin genannt, gelegentlich einer gerichtlich-chemischen Untersuchung beobachtete.

Nachdem sodann der Vf. eine allgemeine Übersicht über die nach dem Verfahren von STAS-OTTO & DRAGENDORFF isolierte Ptomaïne SELMI'S gegeben hatte, wendete er sich zu denjenigen Fäulnisprodukten, welche mit allen Merkmalen chemischer Reinheit ausgestattet sind.

NENCKI isolierte zuerst ein solches, das Collidin, $C_8H_{11}N$, aus den Produkten der Fäulnis von Gelatine. Auch GAUTIER und ETARD, sowie GUARECHI und MOSSO isolierten Fäulnisbasen bestimmter Zusammensetzung, doch lassen die zur Isolierung benutzten Verfahren es zweifelhaft, ob hier nicht Kunstprodukte mit Fäulnisbasen verwechselt worden sind. L. BRIEGER hat das Verdienst, uns mit allen Merkmalen chemischer Reinheit ausgestattete Fäulnisbasen kennen zu lehren.

Nach besonderen, genau beschriebenen Verfahren hat derselbe aus in Fäulnis begriffenen organischen Substanzen, wie Fleisch, Käse, Fisch, Hefe etc. isoliert: Neurin, Muscarin, eine Base von der Zusammensetzung des Äthylendiamins, Neurin, Gadinin, Dimethylamin, Trimethylamin, Triäthylamin.

BRIEGER hat aber auch den Beweis erbracht, daſs bei der Fäulnis menschlicher Kadaver wohl definierbare chemische Individuen basischer Natur sich bilden, welche somit eine Bedeutung für die gerichtliche Chemie haben. Aus verschiedenen, unter wechselnden Verhältnissen zur Zersetzung gelangten menschlichen Kadaverteilen wurden isoliert: Cholin, Neuridin, Cadaverin, Putrescin, Saprin, Trimethylamin, Mydaleïn, Mydin, Mydatoxin, Methylguanidin.

Von diesen finden sich Cholin und Neuridin in den ersten Stadien des Zerfalles des menschlichen Körpers, während die übrigen Basen namentlich im weiteren Verlaufe der Verwesung eintreten. Neuridin, Cadaverin, Putrescin, Saprin, Mydin sind physiologisch unwirksam, Cholin und Trimethylamin sind nur in groſsen Dosen giftig, exquisit toxisch wirkt das Mydaleïn und Methylguanidin, etwas weniger das Mydatoxin.

Im weiteren Verlaufe wird der durch BRIEGER und HOFFE als Produkte der Thätigkeit pathogener Bakterien erkannten giftigen Basen und der hervorragenden Wichtigkeit dieser Entdeckungen für die Medizin gedacht, wie auch des Vorschlages BRIEGER'S, für alle durch die Thätigkeit von Bakterien entstandene Basen den Namen Ptomaïne beizubehalten, während er ursprünglich nur die Fäulnisbasen umfaſste, dagegen die giftigen Ptomaïne mit dem Namen Toxine zu belegen.

Vf. bespricht sodann die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaïne, betont das verschiedene Verhalten derselben gegen die gebräuchlichen Alkaloidreagenzien, ein Verfahren, welches bei der differenten chemischen Natur der einzelnen Ptomaïne zu erwarten stand. Aus diesem Grunde ist auch die Annahme von Gruppenreagenzien für Ptomaïne, die zur Unterscheidung von Alkaloiden dienen können, völlig illusorisch. Nachdem noch der neuesten Untersuchungen ARMAND GAUTIER'S über Ptomaïne und der von ihm Leukomaïne genannten Körper gedacht war, besprach

Vf. im letzten Teile seines Vortrages die Stellung der Ptomaïne in der gerichtlichen Chemie. In zweifacher Beziehung kommen diese bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in betracht. Einmal können Ptomaïne (in verdorbenen Nahrungsmitteln) eine Vergiftung hervorrufen und dann auch Gegenstand der Ausmittelung werden. Zweitens können Ptomaïne mit Pflanzenalkaloiden verwechselt werden. Die zur Zeit der Isolierung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen üblichen Verfahren von STAS-OTTO und DRAGENDORFF sind nach Ansicht des Vfs. nicht im stande, vorhandene Ptomaïne im Zustande völliger Reinheit zu isolieren und demnach als solche zu erkennen, sind aber in ihrer jetzigen Form auch für die Ausmittelung der Alkaloide nicht zu empfehlen, weil bei Befolgung derselben Ptomaïne mit Pflanzenbasen leicht verwechselt werden können, weil die charakteristischen Reaktionen einiger Alkaloide durch Ptomaïne beeinträchtigt werden, und weil endlich leicht Kunstprodukte gebildet werden, welche gewissen Alkaloiden nicht unähnlich sind.

Vf. plaidiert deshalb für Anwendung anderer Methoden zur Isolierung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, welche, wenn auch nicht in einfacherer, so doch in sicherer Weise als bisher die Ausmittelung giftiger Basen gestatten. (Pharm. Centralh. **27**. 453—55.)

Algin. Dieser neue Klebstoff wird nach STANFORT aus Meeresalgen durch das Auskochen mit kohlensaurem Natron und Ausfällen der Lösung mit Schwefelsäure gewonnen. Das Algin ist eine stickstoffreiche, dem Albumin ähnliche Substanz; es ist ein vorzüglicher Klebstoff, Gummi arabicum und Kleister übertreffend. Es wird mit Vorteil zur Appretur von Geweben benutzt, denen es grofse Dichtigkeit, Weichheit und Elastizität verleiht; es fixiert auch Alaun und Eisenbeizen auf Baumwollfaser. Auch als Nahrungsmittel, resp. als Zusatz zu Suppen, Gelées etc. an Stelle von Gummi und Gelatine ist es verwendbar und bei seinem hohen Stickstoffgehalte sehr nahrhaft. (Pol. Notizbl.; D. Ind.-Ztg. **27**. 368.)

Knodalin, von C. BARENTHIN. Dieses von der Gärtnerischen Zeitschrift warm empfohlene, zum Vertilgen von Ungeziefer jeder Art auf Pflanzen dienende Mittel bildet eine rotbraune, ölige, stark nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und besteht aus 2—3 g Nitrobenzol, 10 g xanthogensaurem Kali, 400 g Kaliseife mit etwa 60 p. c. Wassergehalt und 600 g Amylalkohol. (Pharm. Ztg. **33**. 398—100. August.)

Inhalt: Algin, ein neuer Klebstoff 896. — Barenthin, C., Knodalin 896. — Beckurts, H., Einwirk. von Chlorwasser auf Brucin 892; Die Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtl.-chem. Unters. 894. — Belky, J., Wirk. der gasförmigen Gifte 887. — Berdez, J., u. M. Nencki, Farbstoff der melanotischen Sarkome 88. — Bodländer, Analyse der Peptone 892. — Bouilhon, E., Bestimmung des Trockenextraktes von Wein 892. — Cahn, A., Der Magensaft bei akuter Phosphorvergiftung 886; Die Magenverdauung im Chlorhunger 886. — d'Emilio, L., Trefusia 889. — Engelmann, F., Zersetzung von Ergotinlösungen 885. — Gerrard, W., Ulexin 882. — Goldschmiedt, G., Papaveraldin 882. — Green, E. M., Bestimmung von Traubenzucker im Harn 892. — Green, W. D., Bestimmung von Harnstoff 892. — Guèrin, Gelosin 88. — Haycraft, J. B., Bestimmung der Harnsäure 891. — Henke, G., Milchsaft der Euphorbiaceen 891. — Hesse, O., Lactucerin 884. — Hönig, M., und St. Schubert, Kohlenhydrate 881. — Huber, A., Chylurie 889. — Jahoda, R., Salze des Papaverins 885. — Kochs, W., Bestimmung des Schwefels in Eiweifskörpern 894. Koninck, O. de. Geschichte der Alkaloide 884. — Ladenburg, A., Pyridinbasen 881; Piperidinbasen 881. — Morgenstern, K., Reinigung v. Abfallwässern 891. — Nencki, M., und N. Sieber, Hämin 886. — Richardson, Cl., Prüfung von Whisky 894. — Schmidt, E., Vanillin in der Asa foetida 891. — Skinner, W., Atropin, Cocaïn und Caffeïn 887. — Skraup, Zd. H., Cinchonin 885. — Skraup, Zd. H., und Ph. Brunner, m-Chinolinbenzcarbonsäure 881. — Weyl, Th., Cholesterin 881. — Zeisel, S., Nachweis von Methoxyl 891.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 19 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung **Julius Springer** in Berlin.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Dezember 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

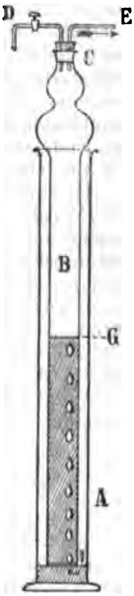
für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

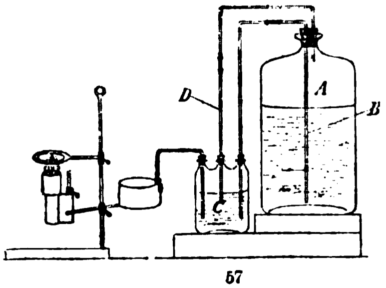
Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Molnár, *Ein gleichmäſsig wirkender Saugapparat.* Bei der Ausführung chemischer Versuche bedarf man öfters eines sehr gleichmäſsig wirkenden Saugapparates, wie er weder durch die gewöhnliche Wasserluftpumpe, noch durch den Aspirator gegeben ist, da bei beiden die Saugkraft sich erheblich ändern kann, und war Vf. bestrebt, zum Gebrauche bei Arbeiten, wo anhaltendes, aber sanftes Saugen von Wichtigkeit ist (z. B. Kohlensäurebestimmungen, organ. Verbrennungsanalysen, zum Durchsaugen des Sauerstoffes durch die Verbrennungsröhre, beim Filtrieren etc.), einen Apparat herzustellen, welcher bei einfacher Handhabung in Verbindung mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe ein beliebig intensives Saugen der Luft ermöglicht, welcher aber in der gewünschten Intensität der Wirkung vollkommen gleichmäſsig bleibt, auch dann, wenn der Wasserdruck in der Wasserluftpumpe sich ändert.



Der Apparat besteht, wie nebenstehende Figur zeigt, aus zwei Glascylindern, aus dem äuſseren weiteren *A* mit etwa 4 cm Durchmesser, und einem inneren, *B*, von 3 cm Durchmesser. Der innere Cylinder ist am oberen Teile (um etwaige Spritztropfen aufzufangen) kugelig aufgeblasen, der Hals ist bei *C* mit einem doppelt durchbohrten Korke luftdicht verschlossen; durch die Bohrungen des Korkes gehen zwei gebogene Glasröhren, *D*, *E*, deren eine mit einem Glashahne versehen ist; die andere wird mit der Wasserluftpumpe verbunden. Beim Gebrauche beschickt man den äuſseren Cylinder *A* mit Wasser bis zu einer Höhe, um den gewünschten Zug hervorzubringen. Indem nämlich bei *E* die Wasserluftpumpe wirkt, steigt das Wasser in *B* so lange aufwärts, bis in *A* das Niveau die untere Öffnung des *B*-Cylinders erreicht hat, z. B. bis *G*, dann kann weiter nur Luft eintreten, und es bleibt die Wassersäule, welche einen konstanten Zug bewirkt, unverändert. Der Glashahn bei *D* ist noch für weitere Regulierung des Zuges erwünscht. Für die erwähnten Arbeiten fand Vf. eine Höhe der Cylinder von 35 cm für ausreichend. (Rep. anal. Chem. **6.** 563—64. Budapest.)



G. Laube, *Pneumatischer Speiseapparat für Spirituslampen.* Die Flasche *A* (s. nebenstehende Figur) faſst 5—6 l und ist mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen verschlieſsbar. Durch das rechtwinkelig gebogene Heberrohr *B* tritt der in *A* befindliche Brennspiritus in die dreihalsige Woulff'sche Flasche *C*. Sobald nun in *A* die Luft durch Spiritusabfluſs nach *C* hinreichend

verdünnt ist, hört derselbe auf, weil der Luftzutritt, welcher nur durch das Luftzuleitungsrohr D stattfinden kann, durch den in C befindlichen Spiritus verhindert wird, indem derselbe das Rohr D von unten verschliefst. Sinkt in C das Niveau durch Verbrauch von Spiritus, welcher mittels Heber mit dem Bassin der Lampe verbunden ist, so wie dafs die Öffnung des Rohres D in C frei wird, so kann Luft nach A treten und dafür so lange Spiritus nach C fliefsen, bis die Öffnung nach D wieder verschlossen ist etc. Das in C befindliche Rohrende von D mufs schräg abgeschnitten sein. Vorstehende Skizze zeigt zwar nur eine Lampe, man kann aber leicht vier bis fünf Stück und mehr mit dem Reservoir verbinden. (Rep. anal. Chem. **6**. 603—4.)

Joh. Walter, *Apparate für chemische Laboratorien.* Der Vf. beschreibt verschiedene Apparate von Kühlröhren, bei denen das Kühlwasser innerhalb fliefst und aufserhalb nur Luftkühlung angewendet wird. (Journ. prakt. Chem. **34**. 427—32. Basel.)

2. Allgemeine Chemie.

Sp. U. Pickering, *Über die Natur der Lösungen.* (Chem. N. **54**. 215.)

Harold B. Dixon, *Über die Aufbewahrung von Gasen über Quecksilber.* (Chem. N. **54**. 227—28.)

Berthelot, *Die Chemie der Ägypter nach den Papyrus von Leiden.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **8**. 5—65.)

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* Neunte Abhandl. *Über den Wärmewert der Homologen des Phenols,* von F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg. — 1. *Oxytoluole,* $C_6H_4(CH_3.OH)$. a. *o-Kresol,* völlig gereinigt, Siedep. 189° bei 745 mm, bleibt nach dem Erkalten lange Zeit in flüssigem Zustande und erstarrt dann zu einer völlig farblosen, krystallinischen Masse, welche bei 31° schmilzt. Gefunden wurde: Wärmewert des flüssigen o-Kresols im Mittel aus drei Versuchen pro Gramm 8176 cal.; pro Grammmolekül 883 008 cal., Bildungswärme (C = 94 Cal., H_2 = 69 Cal.) = 50 992 cal. Die Erstarrungswärme ist bei 17° im Mittel aus drei Versuchen pro Gramm —30,09 cal. und pro Grammmolekül —3520 cal.
Hiernach ist der Wärmewert des festen o-Kresols pro Molekül 883 008—3250 = 879 758 cal., Bildungswärme = 54 242 cal. b. *m-Kresol* (Siedep. 201—202°); Wärmewert (flüssig) im Mittel aus drei Versuchen pro Gramm 8157, pro Grammmolekül 880 956 cal.; Bildungswärme 53 044 cal. c. *p-Kresol.* Schwach gelblich gefärbt, Siedep. 198—199° bei 755 mm; Schmelzp. 35—36°, bleibt lange flüssig. Wärmewert des flüssigen p-Kresols im Mittel aus fünf Versuchen: pro Gramm 8175, pro Grammmolekül 882 900 cal. Bildungswärme 51 100 cal. Erstarrungswärme bei 17° im Mittel aus zwei Versuchen: pro Gramm —22,77, pro Grammmolekül —2459 cal.; demnach Wärmewert des festen p-Kresols 880 441 cal., Bildungswärme 53 559 cal.

Vergleicht man den Wärmewert der drei Isomeren bei gleichem (flüssigem) Aggregatzustande, so ergiebt sich bei 17°:

o-Kresol	. . . . . .	883 008 cal
m-Kresol	. . . . . .	880 956 „
p-Kresol	. . , . . .	882 900 „.

Es treten hier ähnliche kleine Differenzen auf, wie sie früher von den Vffn. bei den Di- und Trioxybenzolen (S. 545) beobachtet worden sind. Die Abweichungen sind aber hier wie dort so klein, dafs sie höchst wahrscheinlich auf Zufälligkeiten zurückzuführen sind. Es wird dies fast zur Sicherheit erhoben, da die geringfügigen Differenzen sich nicht in gleicher Richtung geltend machen, denn bei den Dioxybenzolen besitzt nach den früheren Beobachtungen die Metaverbindung den höchsten Wärmewert, während dieser hier bei der Orthoverbindung zu finden ist. Die Vff. folgern daher: Der Wärmewert der nur durch Stellungsisomerie verschiedenen Körper ist gleich. Ortho- und Parakresol haben nach Berthelot (**85**. 851) aufserordentlich gleiche Lösungs- und Neutralisationswärme.

d. *m-Dioxytoluol,* Orcin, $C_6H_3(CH_3).(OH)_2$; farblose Krystalle, Schmelzp. 58°, Wärmewert im Mittel aus vier Versuchen pro Gramm 6651, und pro Grammmolekül 824 724 cal. Bildungswärme 109 276 cal. Ein Vergleich mit dem Mittelwerte der beiden festen Kresole ergiebt, dafs der Wärmewert durch den Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe um 55 367 cal. verringert wird. Für die analogen Benzolverbindungen hatte man als Mittelwert der durch diese Reaktion bewirkten Wärmetönung —53,6 Cal. gefunden.

2. *Oxyxylole,* $C_6H_3(OH)(CH_3)_2$. *o-Xylenol,* Schmelzp. 61,5°, Wärmewert im Mittel aus

sechs Versuchen pro Gramm 8487, pro Grammmolekül 1 035 434 cal., Bildungswärme 61 566 cal. *m-Xylenol* (1.3.4) flüssig, Siedep. 203,5—204,5° (bei 752 mm); Wärmewert im Mittel aus sieben Versuchen pro Gramm 8506, pro Grammmolekül 1037 499 cal; Bildungswärme 59 501 cal. c. *p-Xylenol*; schöne weiße Nadeln, Schmelzp. 74,5°; Wärmewert im Mittel aus sechs Versuchen pro Gramm 8489, pro Grammmolekül 1 035 638 cal., Bildungswärme 61 362 cal. Das o- und p-Xylenol stimmen genau miteinander überein; der etwas höhere Wert des m-Xylenols ist auf den flüssigen Aggregatzustand zurückzuführen. Die obige Behauptung, daß die Stellungsisomerie keine Änderung des Wärmewertes bedinge, findet also hier ihre Bestätigung.

3. *Oxycumole*, $C_6H_2(OH)(CH_3)_3$. *Pseudocumenol*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(CH_3)^4(CH_3)^6$, aus Pseudocumolsulfonsäure dargestellt; schöne, weiße, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 69°, Wärmewert im Mittel aus drei Versuchen pro Gramm 8761, pro Grammmolekül 1 191 451 cal., Bildungswärme 68 549 cal.

4. *Oxycymole*, $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$. a. *Carvacrol* (o-Isopropylmethylphenol); flüssig, Siedep. 230—231°, bei 754 mm, Wärmewert im Mittel aus acht Versuchen pro Gramm 9032, pro Grammmolekül 1 354 819 cal., Bildungswärme 68 181 cal. b. *Thymol* (m-Isopropylmethylphenol); prachtvolle, trockne, farblose Krystalle, welche nach dem Schmelzen und Erkalten flüssig bleiben, bis ein wenn auch noch so kleiner Thymolkrystall eingeführt wird, Schmelzp. 51,5°, Wärmewert des flüssigen im Mittel aus sieben Versuchen pro Gramm 9025, pro Grammmolekül 1 353 750 cal., Bildungswärme 69 250 cal. Der Wärmewert auch dieser beiden Isomeren ist daher gleich. Die Erstarrungswärme bei 17° im Mittel aus fünf Versuchen pro Gramm —25,12 cal., pro Grammmolekül —3768 cal.; hiernach Wärmewert des festen bei 17° 1 349 982 cal. und Bildungswärme 73 018 cal. b. *Carrol*, $C_{10}H_{14}O$; isomer mit dem Carvacrol, in welches es leicht übergeht, wobei (KÉKULÉ und FLEISCHER) eine gewaltsame Wärmeentwicklung erfolgt. Siedep. 223 bis 224° bei 756 mm. Wärmewert im Mittel aus fünf Versuchen pro Gramm 9165, pro Grammmolekül 1 374 750 cal.; Bildungswärme 48 250 cal.; die Bildung des Carvacrols aus seinen Elementen läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}, H_{14}, O = C_6H_3(OH)CH_3C_3H_7 \quad . \quad . \quad . \quad +68\,181 \text{ cal.}$$

Dagegen ist die Bildung des Carvols:

$$C_{10}, H_{14}, O = C_{10}H_{14}O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +48\,250 \text{ cal.}$$

Es müssen daher bei der Umwandlung des Carvols in Carvacrol rund 20 000 cal. frei werden.

Zehnte Abhandlung. Über den Wärmewert der Methylgruppen in den homologen Phenolen. Vergleicht man die in der vorstehenden 9. Abhandlung nachgewiesenen Verbrennungswärmen der höheren Homologen des Phenols mit dem früher gefundenen Wärmewerte des Phenols (S. 546), so ergiebt die Differenz derselben den Wert der substituierenden Methylgruppen, oder den Wert der Gleichung:

$$x = -H + CH_3.$$

Da die Schmelzwärme des Phenols, nach den Untersuchungen von PETTERSSON (J. prakt. Chem. **24**. 161) 2343 cal. beträgt, so läßt sich der Wärmewert der flüssigen Verbindung aus dem der festen ableiten, und somit die festen Körper mit festem und die flüssigen mit flüssigem Phenol vergleichen. Zum Vergleiche mit dem Orcin dient das Resorcin, dessen Verbrennungswärme = 670 780 cal. ist (S. 545).

	Wärmewert cal.	Diff. gegen Phenol von gleichem Aggregatzust. cal.
Phenol, fest	723 659	—
Phenol, flüssig	726 002	—
Orthokresol, flüssig . . .	883 008	157 006
Orthokresol, fest . . .	879 758	156 099
Metakresol, flüssig . . .	880 956	154 954
Parakresol, flüssig . . .	882 900	156 898
Parakresol, fest	880 441	156 782
Orcin, fest	824 724	153 944
Orthoxylenol, fest . . .	1035 434	155 888,2
Metaxylenol, flüssig . . .	1037 499	155 748,2
Paraxylenol, fest . . .	1035 638	155 989,2
Pseudocumenol, fest . . .	1191 451	155 931,3

	Wärme-wert cal.	Diff. gegen Phenol von gleichem Aggregatzust. cal.
Carvacrol, flüssig	1354 819	157 204,4
Thymol, flüssig	1353 750	156 937,4
Thymol, fest	1349 982	156 581,4
	Mittel	156 356.

Der Wert x in obiger Gleichung wird daher:

$$-H + CH_3 = + 156\,356 \text{ cal.}$$

Dieser Wert stimmt aber völlig überein mit dem Werte 156 163 cal., welchen die Vff. früher (5. Abhandl. **85**. 918) für die Homologen des Methylalkohols auf Grundlage des Wärmewertes der zugehörigen Säuren abgeleitet haben. In den Phenolen, bis zu den Xylenolen, findet die Substitution der Methyle im Benzolkerne statt. Da diese Substitution dieselbe Vermehrung des Wärmewertes bedingt, wie die Substitution des Methyls in der Alkoholreihe, so ergiebt sich aber auch, dafs diejenigen Isomere des Phenols, bei welchen die Substitution in den Seitenketten erfolgt ist, gleichen Wärmewert besitzen müssen, wie diejenigen, bei denen die Substitution im Kerne erfolgt ist. So müssen z. B. die Äthylphenole, $C_6H_4(OH)(C_2H)_5$, gleichen Wärmewert haben, wie die Xylenole $C_6H_3(OH)(CH_3)_2$ etc.

Die beiden letzten Glieder der obigen Phenolreihe, das Carvacrol und das Thymol, unterscheiden sich von den vorhergehenden durch den Eintritt der Isopropylgruppe $—CH(CH_3)_2$. Da hier dieselbe Wärmetönung erfolgt, wie beim Eintritte von drei einzelnen Methylgruppen in den Kern, und da diese gleich ist der Substitution in der normalen Reihe, so folgt hieraus auch, dafs der Wärmewert der Isoverbindungen dem der normalen Verbindungen gleich sein müsse. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 311—27.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Reaktionen zwischen Ammoniak und Magnesiumsalzen.* Beim Mischen zweier Lösungen von Magnesiumsulfat und Natron nach der Gleichung: $MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11° entwickeln sich in den ersten Momenten +0,09 Cal., doch die Entwicklung dauert fort und wird langsamer. In zehn Minuten findet man + 0,57 Cal. Dies hat zwei Ursachen, einerseits besteht der gebildete Niederschlag nicht aus reiner Magnesia, sondern enthält eine gewisse Menge basischen Salzes, welches allmählich eine Zersetzung erleidet; andererseits verändert sich die Kohäsion des Niederschlages und vielleicht auch seine Hydratation allmählich. Die ursprüngliche Zahl 0,09 Cal. ist nicht sehr verschieden von der, welche Thomsen bei der Einwirkung von Kali (—0,09 bei 18°) erhielt. Aber dieser betrachtete den Niederschlag als reine Magnesia von konstantem Zustande, während er in Wahrheit ein basisches, sich langsam veränderndes Salz ist. Wie dem auch sei, so zeigen die Versuche verschiedener Autoren (Favre und Silbermann, Ditte etc.), dafs wenig Unterschied zwischen der wahren Neutralisationswärme und der durch Fällung erhaltenen Zahl ist. Man kann deshalb annehmen, dafs die durch Verbindung der verdünnten Schwefelsäure mit dem Magnesiumhydrat entwickelte Wärme nahezu gleich der durch die Alkalien entwickelten ist, was bereits durch Hess, Andrews und Graham konstatiert wurde. Die Zahl +15,6 Cal. oder 15,1 Cal. kann hierfür gelten, je nachdem sie sich auf den Anfangs- oder den Endzustand des Niederschlages bezieht.

Magnesiumchlorid und Natron verhalten sich ähnlich. Beide im Verhältnisse MgCl (1 Äq. = 2 l) und NaO (1 Äq. = 2 l) bei 10,4° gemischt, geben in den ersten Momenten —0,16 Cal., dann entwickeln sich +0,16 Cal., und das Endresultat nach einigen Minuten ist gleich Null. Hieraus ergiebt sich die Neutralisationswärme = +13,5 Cal. oder +13,7 Cal.

Nach diesen Zahlen müfste die Einwirkung von Ammoniak auf Magnesiumsulfat eine Wärmeabsorption von —1,5 Cal. geben, wenn man die erste der obigen Zahlen annimmt. Nun ergiebt der Versuch:

$$MgSO_4 \text{ (1 Äq.} = 2\text{ l)} + NH_3 \text{ (1 Äq.} = 2\text{ l) bei } 11° \quad . \quad . \quad —0{,}12 \text{ Cal.}$$

Es findet teilweise Fällung unter Bildung von basischen Salzen und Doppelsalzen statt, von denen die einen löslich, die anderen unlöslich sind. Die erhaltene Zahl zeigt im Vergleiche mit der berechneten, dafs die Bildung dieser komplexen Salze und Oxyde +1,4 Cal. entwickelt. Ebenso ergiebt Magnesia:

$$MgCl \text{ (1 Äq.} = 2\text{ l)} + NH_3 \text{ (1 Äq.} = 2\text{ l) bei } 10{,}4° \quad . \quad . \quad —0{,}24 \text{ Cal.}$$

Die Bildung der Doppelsalze und Oxyde entwickelt also + 1,1 Cal.

Die Reaktionen verlaufen glatter, wenn man Chlorammonium zusetzt:

$MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + NH_3HCl (1 Äq. = 2 l) bei 11° entw. +0,16 Cal.
Zusatz von NH_3 (1 Äq. = 2 l) . . . +0,13 Cal. } +0,29 Cal.

Man sieht hieraus, daſs das Ammoniak, anstatt die Magnesia zu verdrängen, mit letzterer ein komplexes Oxyd giebt, welches sich mit den vorhandenen Säuren unter Entwicklung einer Wärmemenge verbindet, die um 0,29 Cal. gröſser ist, als die Summe derjenigen Wärmemenge, welche durch dieselben Säuren mit den beiden Basen einzeln entwickelt werden:

MgCl (1 Äq. = 2 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l) bei 10,4° absorbiert —0,24 Cal.
Zusatz von NH_3.HCl (1 Äq. = 2 l) entw. . +0,28 Cal. } + 0,04 Cal.

Die Flüssigkeit wird vollkommen klar. Das Ammoniummagnesiumoxyd verbindet sich diesmal mit Salzsäure und entwickelt nahezu dieselbe Wärmemenge, als die Magnesia bei ihrer Verbindung mit Salzsäure. Die Reaktion zwischen Chlorammonium und Chlormagnesium einerseits und Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat andererseits ergeben eine Wärmeentwicklung, welche völlig zu vernachlässigen ist:

NH_3.HCl (1 Äq. = 2 l) + MgCl (1 Äq. = 2 l) bei 10,4° . +0,026 Cal.
und:
$HSO_4.NH_3$ (1 Äq. = 2 l) + $MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) bei 10,4° . +0,00 Cal.

Diese Resultate lassen sich kontrollieren, wenn man successive Natron und Ammoniak auf Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid einwirken läſst, mit oder ohne Zusatz von Ammoniumchlorid:

$MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11°, nach zehn Minuten +0,57 Cal.
Zusatz von NH_3 (1 Äq. = 2 l) . . . . +0,00 Cal. }

Demnach findet hierbei Reaktion statt, denn der Niederschlag löst sich zum groſsen Teile wieder, und die Thatsache, daſs diese Wiederholung von keiner Wärmeentwicklung begleitet ist, weist auf die Kompensation zweier Effekte hin: die Verflüssigung eines festen Körpers und die Verbindung desselben mit der Säure. Bei Anwendung von Magnesiumchlorid, anstatt Magnesiumsulfat, erhielt man eine unbedeutende Wärmetönung.

Verfährt man umgekehrt:

$MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + NH_3 (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . —0,12 Cal.
Zusatz von NaO (1 Äq. = 2 l) . . . . +1,07 Cal. } +0,95 Cal.,

so ist die Wärmeentwicklung beträchtlicher, ohne Zweifel, weil der Endzustand des Niederschlages wegen der Reihenfolge der Operationen nicht der gleiche ist: Diese Gleichheit würde erst nach längerer Zeit eintreten. Die Differenz zwischen der beobachteten Zahl und derjenigen, welche durch einfache Einwirkung von Natron auf Magnesiumsulfat resultiert, weist abermals auf die Existenz komplexer Verbindungen hin, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Magnesia entstehen.

Unter Mitwirkung von Ammoniumchlorhydrat gestaltet sich die Sache wie folgt:

Wendet man erst 1 Äq. dieses Salzes an:

$MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + NH_3.HCl (1 Äq. = 2 l) +0,12 Cal.
Zusatz von NaO (1 Äq. = 2 l) bei 11° +1,70 Cal. } + 1,82 Cal.,

so bildet sich ein geringer Niederschlag. Das erhaltene Resultat ist gröſser als das, welches der einfachen Verdrängung von Ammoniak aus Chlorammonium durch Natron entspricht (+1,3 Cal.), was übrigens im Prinzip dasselbe ist, ob diese Verdrängung direkt oder in zwei Phasen stattfindet, indem die Magnesia zuerst durch das Natron verdrängt wird und dann auf das Ammoniaksalz einwirkt. Es handelt sich also nicht um eine bloſse Verdrängung, und die beobachteten Zahlen geben einen neuen Beweis dafür, daſs durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Magnesia eine besondere Energie ins Spiel tritt.

Das Resultat ist glatter, wenn man die Menge des Chlorammoniums verdoppelt, um die Bildung eines Ammoniummagnesiumdoppelsalzes zu ermöglichen und die Entstehung eines Niederschlages überhaupt zu verhüten.

$MgSO_4$ (1 Äq. = 2 l) + 2 [NH_3.HCl] (1 Äq. = 2 l) bei 12° + 0,12 Cal.
Zusatz von NaO (1 Äq. = 2 l) . . . . + 1,83 Cal. } +1,95 Cal.

Die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar.

Auch hier ergiebt der Versuch einen Überschufs von +0,6 Cal. über diejenige Wärme, welche der einfachen Zersetzung des reinen Ammoniaksalzes durch Natron entspricht; dieser Überschufs repräsentiert die Bildungswärme des Sulfats der Ammoniakmagnesia, denn die wässerigen Lösungen der verschiedenen Sulfate oder Chloride der angewendeten einzelnen Basen geben bei ihrer Mischung nur sehr unbedeutende thermische Wirkungen, wie oben gezeigt wurde.

Ähnlich verhält sich das Chlormagnesium:

MgCl (1 Äq. = 2 l) + 2 [NH_3.HCl] (1 Äq. = 2 l) bei 10° —0,06 Cal.
Zusatz von NaO (1 Äq. = 2 l) . . . . +1,81 Cal.

anstatt +1,3 Cal. Der Überschufs ist +0,50 Cal.; er entspricht der Bildung einer komplexen Base.

Diese Beobachtungen dienen zur Präzision der analytischen Bedingungen, welche die Trennung der Magnesia von den Alkalierdsalzen ermöglichen. Sie zeigen insbesondere, dafs die komplexe Base Ammoniakmagnesia, bei ihrer Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure eine Wärmemenge entwickelt, welche ungefähr um +1,8 Cal., resp. um 0,3 Cal. gröfser ist, als die mit reinem Ammoniak, resp. reiner Magnesia entwickelten, und der durch Kali und Natron erzeugten sehr nahe steht. (C. r. **103**. 844—48. [8.*] Nov.)

H. Gal und **E. Werner**, *Über die Neutralisationswärme der einbasischen homologen oder isomeren Säuren.* Berthelot bestimmte die Neutralisationswärme der Ameisensäure = 13,3; Essigsäure 12,4; Luginin: der Buttersäure 14,3; Valeriansäure aus Baldrian 14,4; aus Amylalkohol 14,7. Letzterer schlofs im Jahre 1875 aus diesen Zahlen, dafs die Neutralisationswärme dieser Säuren mit dem Molekulargewichte zunimmt.

Die Vff. haben von folgenden Säuren aus der fetten Reihe die Neutralisations- und die Lösungswärme bestimmt.

1. Isobuttersäure (flüssig), $C_4H_8O_2$ (88 g).

Lösungswärme.

Direkt 4,448 g in 400 ccm Wasser . . . . +0,973 Cal. (bei 10°)
Indirekt . . . . +1,012 „ (bei 11°).

Neutralisationswärme.

$C_4H_8O_2$ (8 l) + $\frac{Na_2O}{2}$ (2 l) . . . . . +13,989 Cal. (bei 11°)

$C_4H_8O_2$ flüss. + $\frac{Na_2O}{2}$ gelöst . . . . +15,001 Cal. (bei 11°).

2. Isopropylessigsäure (flüssig), $C_5H_{10}O_2$ (102 g).

Lösungswärme.

Direkt 5,842 g in 400 ccm Wasser. . . . + 1,167 Cal. (bei 11°)
Indirekt . . . . + 1,030 „ (bei 10°).

Neutralisationswärme.

$C_5H_{10}O_2$ (8 l) + $\frac{Na_2O}{2}$ (2 l) . . , . . +14,434 Cal. (bei 10°)

$C_5H_{10}O_2$ flüssig + $\frac{Na_2O}{2}$ gelöst . . . . . +15,464 „ (bei 10°).

3. Trimethylessigsäure (Pivalinsäure).

$C_5H_{10}O_2$ (5,5 l) + $\frac{Na_2O}{2}$ (2 l) . . . . . +13,674 Cal. (bei 21°)

4. Capronsäure (normal), $C_6H_{12}O_2$ (116 g).

Neutralisationswärme.

$C_6H_{12}O_2$ flüssig + $\frac{Na_2O}{2}$ (5 l) . . . . . +14,689 Cal. (bei 11°)

5. Isobutylessigsäure (flüssig), $C_6H_{12}O_2$ (116 g).

Neutralisationswärme.

$C_6H_{12}O_2$ flüssig $+ \frac{Na_2O}{2}$ (5 l) . . . . . $+14{,}511$ Cal. (bei 11°).

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

				Neutralisationswärme
A.	Ameisensäure . . .	CH_2O_2	$= H,CO_2H$	13,3
B.	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$= CH_3CH_2H$	13,4
C.	Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	$= CH_3CH_2CO_2H$	14,3
D. 1°	Normale Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	$= CH_3CH_2CH_2CO_2H$	14,4
D. 2°	Isobuttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHCO_2H$	13,9
E. 1°	Valeriansäure, normal .	$C_5H_{10}O_2$	$= CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$	14,4
E. 2°	Isopropylessigsäure . .	$C_5H_{10}O_2$	$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHCH_2CO_2H$	14,4
E. 3°	Trimethylessigsäure . .	$C_5H_{10}O_2$	$= (CH_3)_3CCO_2H$	13,674
F. 1°	Capronsäure, normal . .	$C_6H_{12}O_2$	$= CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	14,689
F. 2°	Isobutylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHCH_2CO_2H$	14,5.

Läfst man die Isobuttersäure und die Trimethylessigsäure bei Seite, so ergiebt sich, dafs die Neutralisationswärme aller anderen Säuren von der Propionsäure an nahezu einen konstanten Wert besitzt, welcher zwischen 14,3 und 14,6 Cal. schwankt. Es ist zu bemerken, dafs alle diese Säuren primäre sind, während die Isobuttersäure eine sekundäre und die Trimethylessigsäure eine tertiäre Säure ist. Die Neutralisationswärme der ersteren beträgt 13,9 Cal., die der letzteren 13,6 Cal. Man kann daher annehmen, dafs die Neutralisationswärme der sekundären und tertiären Säure kleiner, als die der isomeren primären ist.

Es besteht sogar eine kleine Differenz zwischen der Neutralisationswärme der sekundären und der der tertiären Säure.

Der Vf. hat ferner die Neutralisationswärme der Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$ (112 g) bestimmt:

$C_6H_8O_2$ (83 l) $+ \frac{Na_2O}{2}$ (2 l) . . . . $+12{,}945$ Cal. (bei 21°).

Diese Zahl, 12,945 Cal., ist noch kleiner, als die der Trimethylessigsäure. Nach Menschutkin kann man die Sorbinsäure als eine tertiäre Säure, $C_4H_7{\equiv}C{-}CO_2H$, betrachten. Diese Ansicht wird durch den Wert der Neutralisationswärme bestätigt. (C. r. **103**. 806—9. [2.*] Nov.)

H. Gal und **E. Werner**, *Bestimmung der Neutralisationswärmen der Malon-, Tartron- und Äpfelsäure.* Bemerkungen über die Neutralisationswärmen der Homologen der Oxalsäure und der entsprechenden Oxysäuren. Folgendes sind die Versuchsresultate:

1. Malonsäure, $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H) = (104\,g)$.

$C_3H_4O_4$ (8 l) + erstes $^1/_2$ Na_2O (2 l) . . . + 13,342 Cal. (bei 9°)
+ zweites $^1/_2$ Na_2O . . . + 13,778 „
\+ 27,120 Cal.

$C_3H_4O_4$ (8 l) + zweites $^1/_2$ Na_2O . . . . + 27,170 Cal. (bei 9°).

Lösungswärme.

Direkt 5 g in 400 ccm . . . . . . — 4,573 Cal. (bei 10°).

2. Tartronsäure, $C_3H_4O_5 = 120 = CH(OH)(CO_2H)_2$.

Neutralisationswärme.

$C_3H_4O_5$ (12 l) + $^1/_2$ Na_2O (1 l) . . . . + 13,711 Cal. (bei 13°).
+ $^1/_2$ Na_2O . . . . . + 11,856 „
+ $^1/_2$ Na_2O 0
S = 25,567 Cal.

$C_3H_4O_5$ + drittes $^1/_2$ Na_2O . . . . . 25,571 Cal.

Lösungswärme.

$C_3H_4O_5 + 500 H_2O$ . . . . . . — 4,331 Cal. (bei 12°).

3. Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$ (134 g) $\begin{cases} CH(OH).CO_2H \\ CH_2 \quad CO_2H \end{cases}$.

Neutralisationswärme.

$C_4H_6O_5$ (8 l) + erstes $^1/_2 Na_2O$ (2 l)	. .	+12,730 Cal. (bei 21°)
+ zweites $^1/_2 Na_2O$	. .	+12,189 „
+ drittes $^1/_2 Na_2O$	. . .	0
	S	+24,919 Cal.
$C_4H_6O_5$ gelöst + zweites $^1/_2 Na_2O$	. .	+24,948 Cal. (bei 21°)
+ $^1/_2 Na_2O$	. . . .	0

Lösungswärme.

Direkt $C_4H_6O_5 + 900 H_2O$ . . . . — 3,148 Cal. (bei 20°).

Nach Zusammenstellung dieser Zahlen mit den früher erhaltenen ergiebt sich folgende Tabelle:

Oxalsäure. $C_2H_2O_4 = \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$	. . .	13,8 14,3	BERTHELOT und THOMSON.
		28,1 Cal.	
Malonsäure. $CH_2 < {CO_2H \atop CO_2H}$	. . . .	13,343 13,778	
		27,120 Cal.	
Tartronsäure. $CH(OH) < {CO_2H \atop CO_2H}$	. . .	13,711 11,856	
		25,567 Cal.	
Bernsteinsäure, 13,2 × 2. $C_2H_4 < {CO_2H \atop CO_2H}$	.	26,4	CHROUTSCHOFF.
Äpfelsäure, $C_2H_3OH < {CO_2H \atop CO_2H}$	. . .	12,7 Cal. 12,1 „	
		24,8 Cal.	
Weinsäure, $C_2H_2 < {CO_2H \atop CO_2H}$	. . . . .	12,7 Cal. 12,6 „	BERTHELOT.
		25,3 Cal.	

Diese Tabelle ergiebt folgendes.

1. Die Neutralisationswärme der homologen zweibasischen Säuren nimmt mit zunehmendem Molekulargewichte ab.

2. Die Einführung von OH in das Molekül der Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure erniedrigt die Gesamtneutralisationswärme um ungefähr 2 Cal.

Eine ähnliche Beobachtung läſst sich für die einbasischen Säuren der fetten und aromatischen Reihe machen.

Fette Reihe.

Propionsäure, $C_3H_6O_2 = C_2H_5CO_2H$ . . .	14,3 Cal.	
Milchsäure	13,5 „	BERTHELOT.

Aromatische Reihe.

Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$		13,5 Cal.	BERTHELOT.
Oxybenzoësäuren, $C_6H_4OHCO_2H$	Salicylsäure .	12,9 „	BERTHELOT und WERNER.
	m-Oxybenzoësäure	12,8 „	
	p-Oxybenzoësäure	13,0 „	

(C. r. **103.** 871—73. [8.*] Nov.)

Ch. E. Guignet, *Allgemeine Methoden der Krystallisation durch Diffusion. Darstellung von Mineralspezies.* Diese Arbeit ist eine Verallgemeinerung der Untersuchungen von BECQUEREL über die langsamen Wirkungen zwischen zwei Flüssigkeiten, welche durch eine Membran, eine poröse Scheidewand oder eine Glasröhre mit kapillarer Öffnung getrennt sind.

I. *Diffusion eines festen Körpers in eine Flüssigkeit.* 1. *Physikalische Wirkungen.*

Ein fester Körper A, welcher in die gesättigte Lösung eines anderen festen Körpers B gebracht wird, bewirkt die Abscheidung des letzteren (oft in sehr gut ausgebildeten Krystallen), wenn der erstere in der Flüssigkeit löslich ist. Beispiele: Paraffin, in einer mit Schwefel gesättigten Lösung von Schwefelkohlenstoff: Abscheidung schöner Oktaëder von Schwefel. Umgekehrt: Pulverförmiger Schwefel in einer gesättigten Lösung von Paraffin in Schwefelkohlenstoff: Abscheidung von Paraffin in langen, glänzenden Nadeln, besonders, wenn man bis auf 0° abkühlt.

Chemische Wirkungen. Krystalle von Natriumhyposulfit und eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat: Bildung eines ammoniakalischen Kupferhyposulfits in schönen, violetten Nadeln. Auf ähnliche Weise erhält man andere ammoniakalische Hyposulfite. Krystallisiertes Natriumsulfat (mit 10 Äq. Wasser) und eine gesättigte Lösung von Bariumchlorid: Das Salz wird allmählich opak und behält seine Krystallform, beim Zerbrechen aber zeigt es sich, dafs jeder Körper aus kleinen Krystallen von Bariumsulfat besteht. Umgekehrt löst sich krystallisiertes Bariumchlorid in einer Lösung von Natriumsulfat und giebt nur amorphes Bariumsulfat; dies rührt ohne Zweifel von der grofsen Löslichkeit des Bariumchlorides her. Natriumphosphat und eine gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat: krystallisiertes Magnesiumsulfat etc.

II. *Diffusion einer Flüssigkeit in eine andere Flüssigkeit.* 1. *Physikalische Wirkungen.* Über eine gesättigte Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit giefst man zuerst eine Schicht des Lösungsmittels und dann eine Schicht einer anderen Flüssigkeit von geringerer Dichte, welche fähig ist, sich mit jener zu mischen und den festen Körper ebenfalls, aber in geringerer Menge, zu lösen. Die beiden Flüssigkeiten diffundieren allmählich ineinander und der feste Körper scheidet sich in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab. Eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, bedeckt mit einer Schicht des letzteren und dann mit folgenden Flüssigkeiten: Öl, absolutem Alkohol, krystallisierbare Essigsäure, Benzin, gewöhnliches Petroleum, leichtes Petroleum. Man erhält sehr schöne Oktaëder von Schwefel, welche sich an Holzstäbchen, die man senkrecht in die Flüssigkeit steckt, absetzen; wenn man das leichte Petroleum direkt auf die gesättigte Schwefelkohlenstofflösung des Schwefels giefst, so erhält man sofort lange Nadeln von Schwefel, welche nach kurzer Zeit in oktaëdrische übergehen. Eine gesättigte Lösung von Bleichlorid in Salzsäure, zuerst mit Säure und dann mit Wasser bedeckt, giebt eine sehr schöne Krystallisation von Bleichlorid.

2. *Chemische Wirkungen.* Konzentrierte Lösungen von Natriumsulfat und Calciumchlorid. Um zu verhindern, dafs die Flüssigkeiten sich zu rasch mischen, giefst man die eine Lösung in eine gewöhnliche Krystallisationsschale und die andere in eine solche mit flachem Rande und stellt letztere in erstere hinein. Die beiden Lösungen sind also getrennt; man bewirkt die Verbindung, indem man Wasser auf den Rand der inneren giefst, wobei man sich einer Glasplatte oder eines Glasstabes bedient, um jede zu rasche Bewegung der Flüssigkeiten zu verhüten. Die beiden Lösungen gehen langsam durch die Wasserschicht. Man erhält auf die Weise lange Nadeln von Calciumsulfat.

Natriumsulfat und Bariumchlorid: es bilden sich am Boden schöne Krystalle von Bariumsulfat, identisch mit den natürlichen, was Jannettaz durch genaue Messungen festgestellt hat. Natriumsulfat und Bleiacetat: sehr schöne Krystalle von Bleisulfat, identisch mit dem natürlichen Sulfat (Jannettaz). Ferrocyankalium und Bleiacetat: lange, blafsgelbe Nadeln von Bleiferrocyanür, eine Verbindung, welche bis jetzt noch nicht im krystallisierten Zustande dargestellt worden ist.

Um mehr im grofsen zu arbeiten, wendet man statt der Krystallisationsschale Holzkästen, die mit Blei ausgefüttert sind, an und teilt dieselben durch etwas niedrigere Scheidewände in zwei Hälften. Die beiden Lösungen werden dann hineingegossen und das Ganze mit einer Schicht Wasser bedeckt, welches sich über die Scheidewände erhebt. Nimmt man auf diese Weise mehrere Kilogramm und läfst die Diffusion einige Wochen in einem Keller von konstanter Temperatur fortgehen, so kann man sehr grofse Krystalle erhalten. (C. r. **103**. 873—75. [8.*] Nov.)

3. Anorganische Chemie.

Debray, *Bericht der chemischen Sektion über die Untersuchungen von Moissan, bezüglich der Isolierung des Fluors.* Historische Zusammenstellung der älteren Arbeiten über das Fluor (Scheele, Davy, Knox, Faraday und Fremy), im Verhältnisse mit den Untersuchungen, welche Moissan (S. 663. 690. 691) zur Isolierung des Fluors geführt haben. Der Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs mit Moissan's Untersuchungen die Geschichte des Fluors in eine neue Phase tritt, da es jetzt möglich ist, direkt mit Fluor

zu arbeiten und Fragen in Angriff zu nehmen, deren Lösung bis jetzt unmöglich erschien. (C. r. **103.** 850—60. [8.*] Nov.)

Bertram Blound, *Über Calciumborat.* Der Vf. erhielt Calciumborat von der Formel CaB_4O_7, indem er frisch geglühten Kalk in schmelzendes Borsäureanhydrid brachte und 10—15 Minuten lang über der Gebläselampe erhitzte. (Chem. N. **54.** 208—9.)

F. Knapp, *Über Ultramarinblau auf nassem Wege.* Der Vf. giebt einige Nachträge zu seiner früheren Arbeit (**85.** 920), worin er einige für das Ergebnis der Ultramarinbildung auf nassem Wege entscheidende Bedingungen anführt. Er spricht darin von: Ultramarinblau mit bloſser Kieselerde; Ultramarinblau aus bloſser Thonerde; Blau nach Art des Ultramarins mit Natronsalzen. Blau nach Art des Ultramarins mit Calciumphosphat. (Journ. prakt. Chem. **34.** 328—340.)

R. Guglberger, *Über Ultramarin.* Festschrift des Vereins für Naturkunde zu Kassel zur Feier seines fünfzigjährigen Bestehens. (Naturf. **19.** 414—16. 422—24.)

Henry Robinson, *Über Farbe und Atomgewicht der Ceroxyde.* (Chem. N. **54.** 229—230.)

A. E. Nordenskjöld, *Über das Atomgewicht des Gadoliniumoxydes.* Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. das Gemenge von Oxyden, welche in dem Gadolinit von Ytterby enthalten sind und durch Ammoniak, Ammoniumoxalat, sowie durch neutrales Kaliumsulfat gefällt werden. (C. r. **103.** 795—98. [2.*] Nov.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen.* VI. *Über die Roseorhodiumsalze.*

Roseorhodiumnitrat, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).6NO_3$;
Roseorhodiumnitratplatinchlorid, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2):\genfrac{}{}{0pt}{}{2NO_3}{PtCl_6}.2H_2O$;
Roseorhodiumbromid, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).Br_6$;
Roseorhodiumsulfat, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).3SO_4.3H_2O$;
Roseorhodiumsulfatplatinchlorid, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{.2SO_4}{.PtCl_6}$;
Roseorhodiumorthophosphat, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).3PO_4H.4H_2O$;
Natriumroseorhodiumpyrophosphat, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).P_2O_7Na.23H_2O$;
Roseorhodiumkobaltdicyanid, $(Rh_2.10NH_3.2OH_2).CO_2Cy_{12}$.

VII. *Über die Nitropurpureorhodiumsalze.*

Nitratopurpureorhodiumnitrat, $(NO_3)_2.(Rh_2.10NH_3).4NO_3$;
Nitratopurpureorhodiumchlorid, $(NO_3)_2.(Rh_2.10NH_3).Cl_4$;
Nitratopurpureorhodiumdithionat, $(NO_3)_2.(Rh_2.10NH_3).2S_2O_6.2H_2O$.

VIII. *Über die Xanthorhodiumsalze.*

Xanthorhodiumnitrat, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).4NO_3$;
Xanthorhodiumchlorid, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).Cl_4$;
Xanthorhodiumplatinchlorid, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).2PtCl_6$;
Xanthorhodiumbromid, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).Br_4$;
Xanthorhodiumdithionat, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).2S_2O_6.2H_2O$;
Xanthorhodiumsulfate;
Xanthorhodiumsiliciumfluorid, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_2).2SiF_6$;
Xanthorhodiumoxalat, $(NO_2)_2.(Rh_2.10NH_3).2C_2O_4$.

(Journ. prakt. Chem. **34.** 394—423. Kopenhagen. Laboratorium der polyt. Lehranstalt.)

J. D. Van der Plaats, *Über die Gegenwart von Sauerstoff im Silber.* Das Silber wurde dargestellt durch Reduktion mittels Ammoniumsulfit und nach den Vorschriften von Stas gereinigt; in einem nicht glasierten Tiegel mittels eines Sauerstoffgebläses bis nahe zum Schmelzen erhitzt, zeigte es an der Oberfläche keine Flecke und sein Dampf war weder grün, noch gelb. Das fast siedende Metall wurde in ein hohes, cylindrisches, mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäſs geschüttet, auf dessen Boden sich ein Silbertiegel befand. Ungefähr 10 g desselben wurden granuliert, in einem Silbertiegel stark erhitzt, dann in ein glasiertes Porzellanschiffchen gebracht und von neuem successive in einem Strome von Luft, von Wasserstoff und von Kohlenoxyd bis zur Erweichungstemperatur des böhmischen Glases erhitzt. Die Gase waren vorher sorgfältig gereinigt. Das Schiffchen befand sich auf einem Platinbleche in einer Verbrennungsröhre und war vorher zur Rotglut erhitzt worden. Die Erhitzung dauerte jedesmal drei Stunden. Nach 20stündiger Abkühlung wurde gewogen; eine Gewichtsabnahme konnte hierbei nicht beobachtet werden. Die Erhitzung wurde dann noch einmal im Vakuum drei Stunden

lang und auf 600° bewirkt, und auch hier zeigte sich sein Gewicht unverändert. (Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **5**. 212—14.)

C. Hensgen, *Über ammoniakalische Quecksilberchromate.* (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5**. 187—98.)

Otto Freiherr von der Pfordten, *Untersuchungen über das Titan.* Erste Abhandlung. In dieser Abhandlung werden die Titansulfide besprochen, während in einer zweiten Publikation die niederen Verbindungsstufen des Titans abgehandelt werden sollen. Zu den in vorliegender Abhandlung niedergelegten Experimentaluntersuchungen war die stete Verwendung strömender Gase erforderlich. Reines Schwefelwasserstoffgas erhält man, indem man das Gas mit Chromchlorid von Sauerstoff befreit und dann über Phosphorpentoxyd trocknet. Das in gewöhnlicher Weise aus Zink und Säure hergestellte Wasserstoffgas enthält keinen Sauerstoff beigemengt.

Für Titan und eine Reihe anderer Elemente, welche grofse Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, eignet sich die Methode zur Gewinnung von Sulfiden aus Chlorid und Schwefelwasserstoff besser, als die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Oxyde, wobei keine reinen Produkte entstehen.

Schwefelwasserstoff reduziert bei niedriger Temperatur das Titantetrachlorid zu Dichlorid und bildet bei höherer Temperatur eine andere Verbindung, welche wahrscheinlich Sulfochlorid ist. Bei Rotglühhitze entsteht dagegen reines, krystallisiertes *Titandisulfid*, da sich die erstgebildeten Produkte auch weiter in dieses umwandeln. Titandisulfid wird von einem sauerstofffreien Kohlensäurestrome oxydiert, im Stickstoffstrome zerfällt es zu Sesquisulfid, ebenso im Wasserstoffstrome bei der in einem Glasrohre zu erreichenden Hitze. Bei Platinrotglut wird es durch Wasserstoff zu Monosulfid reduziert.

Das *Titandisulfid*, TiS_2, ist eine prächtige, metallglänzende, gelbe Substanz, krystallisiert pyritähnlich und wird von konzentrierter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Ammoniak weder in der Kälte, noch in der Wärme gelöst. Siedende Alkalilauge löst es unter Abscheidung von saurem, titansauren Salze; kalte konzentrierte und heifse verdünnte Salpetersäure, sowie Salpetersalzsäure oxydieren es unter Schwefelabscheidung.

Das *Titansesquisulfid*, Ti_2S_3, ist an der Luft, gegen Wasser, verdünnte Schwefelsäure, etc. ganz so beständig, wie das Disulfid, verglimmt beim Glühen an der Luft und wird von Natronlauge nicht gelöst. Kalte konzentrierte Salpetersäure oxydiert es, indem sie sich dabei grün färbt.

Das reine *Monosulfid*, TiS, stellt eine metallische, dunkelbraunrote, wismutähnliche, glänzende Substanz in Pseudomorphosen nach den Formen des angewandten Sulfids dar. Die krystallisierten, gelben TiS_2-Teile geben krystallisiertes, dunkelrotes TiS; amorph, oder in den feinsten Schichten anhaftend, sieht es schwarz aus, wie die anderen beiden Sulfide. Es teilt seine Beständigkeit mit dem Di- und Sesquisulfid und wird von kalter, konzentrierter, dagegen aber von heifser verdünnter Salpetersäure, sowie Salpetersalzsäure nur schwierig oxydiert. (Lieb. Ann. **234**. 257—99. [23. Mai.] 24. Juli. München.)

4. Organische Chemie.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Halogenüberträger.* (Journ. prakt. Chem. **34**. 264—292. Freiburg i. B.)

Alph. Combes, *Neue Reaktion des Aluminiumchlorids, Synthesen in der fetten Reihe.* Das Aluminiumchlorid, welches mit so grofsem Erfolg zu Synthesen in der aromatischen Reihe gedient hat, ist bis jetzt noch nicht zur Darstellung von Körpern der fetten Reihe verwendet worden. Indem der Vf. die Einwirkung dieser Verbindung auf eine Körperklasse, welche Sauerstoff und Chlor enthält, nämlich auf die Säurechloride und die gechlorten Aldehyde anwendete, hat er eine Reaktion entdeckt, welche gestattete, mehrere Synthesen auszuführen, und welche ohne Zweifel noch in mehreren Fällen Dienste leisten wird.

Wenn man Aluminiumchlorid zu Acetylchlorid, welches auf 45—50° erwärmt ist, hinzusetzt, so beobachtet man eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff und die Bildung eines weifsen, festen Körpers; verdünnt man das Acetylchlorid mit einer unwirksamen Flüssigkeit, z. B. mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so erhält man eine feste krystallinische Verbindung, welche sich leicht von der überschüssigen Flüssigkeit trennen läfst. Dieser Körper entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$. Die Reaktion vollzieht sich zwischen 1 Mol. Aluminiumchlorid und 6 Mol. Acetylchlorid, unter Elimination von 4 Mol. Chlorwasserstoff. Die Verbindung hält sich in trockner Luft unverändert, wird aber durch Wasser sofort zersetzt. Das Zersetzungsprodukt ist von besonderem

Interesse. Es ist nicht gleichgiltig, in welcher Weise man die Zersetzung der metall-organischen Verbindung vornimmt. Wenn man das Wasser vorsichtig hinzusetzt, oder den festen Körper in kleiner Menge in überschüssiges Wasser wirft, so löst er sich vollständig, und man erhält eine sehr wenig gefärbte, wässerige Lösung, welche, mit Äther erschöpft, eine bei 136—137° siedende (750 mm) Flüssigkeit hinterläfst, letztere ist farblos, leichter als Wasser, läfst sich leicht aufbewahren und hat die Formel $C_5H_8O_2$; Dampfdichte 3,39 (ber. 3,49). Die Bildung eines Körpers mit nur 5 Atom Kohlenstoff läfst voraussehen, dafs in einer der Reaktionsphasen Kohlensäure entwickelt sein mufs, und zwar während der Zersetzung des Körpers $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ durch Wasser. Um dies zu verifizieren, wurde die Zersetzung durch Wasser in einem geschlossenen Apparate bewirkt und die Zersetzungsprodukte in eine ammoniakalische Lösung von Chlorbarium geleitet. Die Menge des sich hierbei bildenden reichlichen Niederschlages von Bariumcarbonat entsprach genau einer Entwicklung von 2 Mol. Kohlensäure auf 1 Mol. der obigen Verbindung. Hierdurch ist die Theorie der Reaktion festgestellt: das Acetylchlorid tritt durch Sauerstoff mit dem Aluminium in Verbindung, und die Elimination von Chlorwasserstoff erfolgt zwischen den Molekülen des Acetylchlorids, welche sich untereinander zu drei und drei verbinden, so dafs die Konstitution der Aluminiumverbindung durch folgendes Schema auszudrücken ist:

$$6(C_2H_3OCl) + Al_2Cl_6 = 4HCl +$$

$$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-\overset{/Cl}{\underset{\backslash Cl}{C}}O-Al_2Cl_4-O-\overset{Cl\backslash}{\underset{Cl/}{C}}-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_3.$$

Bei der Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser mufs Thonerde und die Säure $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-COOH$ entstehen, welche Kohlensäure abgiebt und in Acetylketon übergeht. Die Eigenschaften dieses Körpers sind die eines Diketons. Er verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit sehr konzentriertem Natriumdisulfit und wird durch Phosphorchlorür nicht angegriffen.

Das Acetylketon spaltet sich leicht in Aceton und Essigsäure; diese Spaltung wird sofort durch Natronlauge bewirkt:

$$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 + KOH = CH_3-CO-CH_3 + CH_3-COOK.$$

Bei der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam) erhält man nur Isopropylalkohol, Pinakon und Natriumacetat. Die Hydrogenation in saurer Lösung erfolgt langsam und scheint den symmetrischen Isoamylglykol $CH_3-CH.OH-CH_2-CHOH-CH_3$ zu liefern.

Brom wirkt energisch auf das Acetylketon, aber nach längerer Zeit erhält man nur Acetylbromid und Tetra- und Pentabromketone. Durch Phosphorpentachlorid werden die beiden Sauerstoffatome eliminiert, aber das Tetrachlorid, welches dabei entsteht, verliert sofort 2HCl, um Chloride von der Formel $C_5H_6Cl_2$ zu geben, welche von einem noch unbekannten Valerylen derivieren.

Da sich die Diketonsäure $C_6H_8O_3$ nicht isolieren liefs, weil sie unter Kohlensäureabgabe in das Acetylketon übergeht, so war es interessant, zu erfahren, ob man den Äther der Säure vielleicht isolieren könnte. Deshalb wurde der feste Körper nicht durch Wasser zersetzt, sondern mit absolutem Alkohol behandelt, welcher sehr leicht darauf einwirkt und keinerlei Gasentwicklung giebt. Die Versuche sind noch nicht beendigt. Der Vf. hofft aber, bald die hierbei entstehenden Verbindungen beschreiben zu können. (C. r. 103. 814—17. [2.*] November.)

J. Kachler, *Über Mannit im Cambialsafte der Fichte.* Im Jahre 1882 hatte der Vf. 72 l Cambialsaft von 1200 Fichtenstämmen (Pinus Abies L., Abies excelsa D. C.) sammeln lassen. Derselbe wurde nach den Angaben von Tiemann und Haarmann aufgekocht und filtriert, mufste aber Umstände halber fünf Wochen in verschlossenen Flaschen im Keller stehen bleiben. Dann wurde er eingedampft, wobei sich braune, harzige Häute von vanilleartigem Geruch bildeten. Nachdem vier Fünftel des Volumens verdunstet waren, blieb ein der gewöhnlichen Rübenmelasse ähnlicher Rückstand, aus welchem sich nach einjährigem Stehen nadelförmige Krystalle abgeschieden hatten. Diese erwiesen sich nach gehöriger Reinigung als Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Coniferin war in dem eingedickten Safte nicht enthalten, dagegen eine ziemliche Menge Traubenzucker, welcher wahrscheinlich durch Zersetzung des Coniferins entstanden war. Eine Wiederholung des Versuches im Jahre 1884 lieferte in der That aus einer gleichen Menge Cambialsaft, welcher sofort nach dem Sammeln eingedampft worden war, etwa 200 g Coniferin.

In beiden Fällen blieb bei der Behandlung der braunen mannithaltigen Masse mit Wasser ein gelblich gefärbtes, schweres sandiges Pulver zurück, welches sich selbst in

heifsem Wasser nicht löste und bei näherer Untersuchung als eine Verbindung von Manganoxydul, Magnesia und Oxalsäure erkannt wurde. (Monh. **7.** 410—15. [15. Juli.] Wien.)

Karl Peters, *Über Leinölsäure.* Leinölsäure wurde aus frischem, kaltgeprefstem Leinöl nach LEFORT's Angaben dargestellt und analysiert. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{32}O_2$, statt der bisher angenommenen, $C_{16}H_{28}O_2$. Um sie durch Einführung von Wasserstoff in eine gesättigte Säure umzuwandeln, wurde sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor behandelt, wobei eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, entstand. Hierdurch ist die obige Formel bestätigt. Ferner wurde das Barytsalz rein dargestellt und analysiert, woraus sich die Formel, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$, ergab. Versuche, aus der Leinölsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali, eine Oxyleinölsäure zu erhalten, haben kein befriedigendes Resultat ergeben. (Monh. **7.** 552—55.)

P. Melikoff, *Untersuchungen über die Glycidsäuren* (vergl. **80.** 52. 227. 373). *Derivate der normalen (krystallinischen) Crotonsäure.* Crotonsäure setzt sich mit unterchloriger Säure zu *Chloroxybuttersäure,* $C_4H_7ClO_3$, um. Wenn man die beiden Verbindungen langsam zusammenbringt, bekommt man nur die eine Säure; bei einem Überschufs von unterchloriger Säure erhält man aber noch gummiartige Körper (ERLENMEYER und K. MÜLLER, **82.** 202). Zur Reinigung führt man zuerst die Säure in das Zinksalz über, das man krystallinisch beim langsamen Verdunsten seiner Lösung erhält, und aus diesem gewinnt man durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther die freie Chloroxybuttersäure vom Schmelzpunkt 62—63°. Analysiert wurden das Zink-, Calcium- und Silbersalz. Naszierender Wasserstoff verwandelt nur einen Teil der Säure in Buttersäure. Beim Erwärmen der Chloroxybuttersäure mit 80prozentiger Schwefelsäure bildet sich *Monochlorcrotonsäure,* Schmelzpunkt 98°; analysiert wurden das Kalium-, Barium-, Calcium- und Silbersalz. Die letztere Säure ist das α-Derivat der normalen Crotonsäure (KRÄMER und PINNER, **70.** 657, SARNOW, **71.** 691; **72.** 449. 660) und kann durch Wasserabscheidung nur entstehen, wenn das Chlor die α-Stellung einnimmt, mithin ist die Konstitution der Chloroxybuttersäure: $CH_3—CH(OH)—CHCl—COOH$. Beim Erwärmen der α-Chlor-β-Oxybuttersäure mit Salzsäure bildet sich *α-β-Dichlorbuttersäure,* $CH_3—CHCl—CHCl—COOH$, Schmelzpunkt 69°, deren Bariumsalz 3 Mol. Wasser enthält, die bei 75° entweichen; das Zink- und Silbersalz krystallisieren ohne Wasser. Alkoholische Kalilösung zersetzt die α-β-Dichlorbuttersäure unter Bildung von α-Monochlorcrotonsäure. Man gewinnt auch die α-β-Säure, indem man Monochlorcrotonsäure in zugeschmolzenen Röhren mit einer bei 0° gesättigten Salzsäure 30—50 Stunden lang erwärmt.

Alkoholisches Kali und Chloroxybuttersäure liefern das Kaliumsalz der *β-Methylglycidsäure,* welche Vf. schon früher unter dem Namen Propylenoxycarbonsäure (**83.** 38) beschrieben hat. Analysiert wurden davon das Kaliumsalz, das mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisiert, und das Silbersalz. Die freie Methylglycidsäure, $C_4H_6O_3$, schmilzt bei 84°, fixiert nicht so leicht die Elemente des Wassers als die Glycidsäure selbst, liefert stechende und die Schleimhäute reizende Dämpfe und färbt sich nicht mit Eisenoxydsalzen rot. Die β-Methylglycidsäure verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Halogenwasserstoffsäuren zu substituierten Oxybuttersäuren. *β-Chlor-α-Oxybuttersäure,* $CH_3—CHCl.CH(OH).COOH$, entsteht durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure; sie schmilzt bei 85—86°, das Zinksalz enthält 2 Mol. H_2O. Die *Bromoxybuttersäure,* $C_4H_7BrO_3$, entsteht aus Bromwasserstoff und Methylglycidsäure (KOLBE, Journ. prakt. Chem. **25.** 369). β-Methylglycidsäure vereinigt sich mit Ammoniak zu *Amidoxybuttersäure,* $CH_3.CH.NH_2.CHOH.COOH$, welche sich mit Säuren zu in Wasser leicht löslichen Salzen vereinigt, und deren wässerige Kupfersalzlösung eine schöne dunkelblaue Farbe besitzt. Bei Fixierung von Wasser durch β-Methylglycidsäure entsteht die *β-Methylglycerinsäure,* $CH_3.CH(OH).CH(OH)COOH$, Schmelzpunkt 80°; analysiert wurden das Silber-, Kalium-, Barium- und Calciumsalz.

Derivate der Methacrylsäure. Methacrylsäure liefert mit unterchloriger Säure *Chloroxyisobuttersäure,* $CH_3—\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{C}}(OH)—COOH$, Schmelzpunkt 106—107°; beim Sieden geht der gröfste Teil zwischen 230—235° unzersetzt über. Beschrieben werden ihr Zinksalz und Calciumsalz (letzteres enthält 2 aq.). Mit alkoholischer Kalilauge spaltet die Chloroxyisobuttersäure *α-Methylglycidsäure* oder *Methoxyacrylsäure,* $CH_3—\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}{>}O.COOH$, ab, deren Kaliumsalz mit $^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiert. Die Säure selbst stellt eine dicke, schwach nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit vor, welche die Elemente der Halogenwasserstoffsäure addiert. So entsteht mit Salzsäure die Chloroxyisobuttersäure, mit Brom-

wasserstoff die *Bromoxyisobuttersäure,* Schmelzpunkt 101° (KOLBE, l. c.). *Amidooxyisobuttersäure,* $C_4H_9NO_3$, entsteht aus α-Methylglycidsäure und Ammoniak, ihr Kupfersalz löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe auf. Säuren gegenüber hat sie basischen Charakter. α-Methylglycidsäure geht unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die einbasische, *dreiatomige* α-Methylglycerinsäure, $CH_3-C\begin{cases}COOH\\OH\\CH_2OH\end{cases}$, Schmelzpunkt 100°, über, deren Kaliumsalz (mit 1/2 Mol. aq.), Calcium- und Silbersalz beschrieben werden. Während bei den Kaliumsalzen der Glycidsäure und α-Methylglycidsäure die Hydratation nach einstündigem Erwärmen der Salze mit Wasser stattgefunden hatte, trat dieselbe bei der β-Methylglycidsäure erst nach sechzehn Stunden der Erwärmung ein. Bei Einwirkung *der unterchlorigen Säure auf Isocrotonsäure* entsteht Chloroxybuttersäure, vom Schmelzpunkt 82° (vgl. **83.** 38; Ber. Chem. Ges. **16.** 268).

Derivate der Tiglinsäure. Dieselbe liefert mit unterchloriger Säure zwei *Chloroxyvaleriansäuren,* $C_5H_9ClO_3$ (beschrieben werden das Zink-, Calcium- und Bariumsalz derselben), und zwar *α-Methyl-α-Chlor-β-Oxybuttersäure* und *α-Methyl-β-Chlor-α-Oxybuttersäure:* $CH_3-CH(OH)-C.(ClCH_3)-COOH$ und $CH_3-CHCl-C(OH.CH_3)-COOH$, letztere schmilzt bei 75°, erstere bei 111,5°. Beide Säuren setzen sich mit Kaliumhydrat zu *α-β-Dimethylglycidsäure* oder *Oxytiglinsäure* um, welcher die Konstitution:

$$CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-C}(CH_3)-COOH,$$

zukommt und bei 62° schmilzt, sie addiert Chlorwasserstoffsäure, und es entsteht *α-Methyl-β-Chlor-α-Oxybuttersäure* (Chloroxyvaleriansäure, Schmelzpunkt 75°); unter Wasseraddition bildet sie *α-β-Dimethylglycerinsäure,* $CH_3-CH(OH)-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-COOH$, Schmelzpunkt 107°.

Die Glycidsäuren besitzen nach obigen Mitteilungen folgende Charaktere: 1. Obgleich die Glycidsäuren zu den gesättigten Verbindungen gehören, so besitzen sie doch die Fähigkeit der direkten Addition. — 2. Die Energie der Hydratation nimmt mit der Zunahme des Molekulargewichtes ab. Die isomeren Säuren zeigen verschiedene Hydratationsfähigkeit, welche letztere von der Konstitution abhängt. Diejenigen Säuren, in welchen Sauerstoff mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist, besitzen eine verhältnismäſsig gröſsere Hydratationsenergie. — 3. Die Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich ebenso energisch mit den höheren, wie mit den niederen Gliedern der Reihe. — 4. Die Elemente des Ammoniaks verbinden sich mit den Glycidsäuren, indem sie Amidooxysäuren bilden. (LIEB. Ann. **234.** 97—233. [17. Mai.] 9. Juli.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenwaren, von A. KÖBRICH. Die fraglichen Geschirre werden in eine mit gleichen Teilen Wasser verdünnte Salpetersäure von 1,180 spez. Gewicht gelegt; die Lösung des Nickels geht sofort vor sich und ist vollendet, wenn das Eisen überall zum Vorschein gekommen ist. Die Eisenwaren werden herausgenommen und abgespült, worauf man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, als noch Eisenoxyd vorhanden ist. Der Zusatz der Salzsäure ist zweckmäſsig, um die Operation rascher und bei mäſsiger Temperatur zu bewirken. Die oxydierte salpetersalzsaure Lösung wird nun mit Salmiak und Ammoniak im Überschusse versetzt und das Ganze eine Stunde lang warm erhalten; das Nickeloxydul löst sich in dem überschüssigen Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von Salmiak, leicht auf und wird vom Eisenoxydhydrat durch Filtration getrennt. Man wiederholt die Digestion mit Salmiak und Ammoniak noch einmal und wäscht das Eisenoxyd auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak so lange, bis eine Probe des Filtrates mit Schwefelammonium sich nicht mehr bräunt. (Schwefelnickel ist bekanntlich im überschüssigen Schwefelammonium etwas löslich). Die vereinigten Filtrate, nun mit Schwefelammonium versetzt und mit Essigsäure angesäuert, lassen das Schwefelnickel fallen, welches in Salpetersalzsäure gelöst und mit frisch bereiteter Kalilauge als Oxyd gefällt wird; letzteres wird getrocknet und mit Wasserstoffgas reduziert. (Chemiker-Ztg. **10.** 747; Arch. Pharm. [3.] **24.** 673.)

Lupinenbrot, von P. SOLTSIEN. Der Vf. veröffentlicht die Details seines patentierten Verfahrens der Lupinenentbitterung, des sogen. „Ammoniakverfahrens", und weist auf die Vorzüge desselben gegenüber anderen Entbitterungsmethoden hin. Diese Vorzüge bestehen in dem Folgenden:

Zunächst werden die Eiweißkörper durch eine derartige Ammoniaklösung nicht zersetzt. Ebenso gehen in dieselbe verhältnismäßig nur sehr geringe Mengen von Eiweißkörpern über. Die Alkaloide werden durch diese Lösung auffallend leicht aufgenommen, anscheinend, weil sie durch Ammoniak im Gegensatze zu anderen Alkalien nicht in Freiheit gesetzt werden; ebenso leicht geht das Glykosid (Lupiniin) in dieselbe über. Schließlich wird das Ikterogen, wenn nicht schon durch die ammoniakalische, weil alkalische Lösung, so durch das zum Nachspülen benutzte viele Wasser beseitigt.

Vorteile des Verfahrens sind: Vollständige Entbitterung und Entgiftung auf kaltem, mühelosem Wege. Möglichste Erhaltung der reichlich vorhandenen Eiweißkörper. Verwertbarkeit der ersten konzentrierten Auszüge als Jauche. Aus letzterem Grunde, und weil bei dem Verfahren ein ganz wohlfeiler Salmiakgeist verwendet werden kann, außerordentliche Billigkeit des Verfahrens. Auch wird Phosphorsäure den Lupinen in geringerer Menge entzogen, als z. B. bei dem Verfahren mit Salzsäure.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die gesäuberten Lupinen mit 6—10 p. c. ihres Gewichtes an zehnprozentigem Salmiakgeist (im Winter weniger, im Sommer mehr) und ungefähr der dreifachen Gewichtsmenge an Wasser kalt eingequellt werden. Nach 48 Stunden wird die Lauge abgegossen und werden die Lupinen sodann mit kaltem Wasser behandelt, welches alle 24 Stunden erneuert wird. Nach acht Tagen sind die Lupinen gewöhnlich vollständig entbittert, was außer am Geschmack daran erkannt wird, daß das abfließende Wasser nicht mehr gefärbt erscheint.

Die noch nassen Lupinen können direkt als Viehfutter verwendet werden (wobei zu berücksichtigen ist, daß sie ein schweres Futter repräsentieren, zu welchem ein Beifutter gehört). Werden dieselben an der Sonne oder auf Darren getrocknet, so liefern die gemahlenen Lupinen Kleie und Mehl; letzteres giebt, mit 2 Tln. Roggenmehl und Sauerteig regulär verbacken, ein sehr nahrhaftes, daher billiges Brot. (Das nach obigem Verfahren hergestellte Lupinenmehl enthält ca. viermal soviel Proteïnstoffe, als das Roggenmehl!) Billig wird das Brot ferner dadurch, daß 2 Tle. Roggenmehl und 1 Tl. Lupinenmehl 5 Tle. Brot geben, während 3 Tle. Roggenmehl allein nur ca. 4 Tle. Brot liefern. Geröstet geben die trocknen, entbitterten Samen ferner ein recht gutes Kaffeesurrogat, welches in Geruch und Geschmack die Cichorie wesentlich übertrifft. Die ersten beiden, also konzentriertesten Auszüge, liefern ein wertvolles Düngemittel. Der Wert desselben wird durch den Stickstoffgehalt des angewendeten Ammoniaks besonders erhöht; diese Jauche wird am besten nach geeigneter Bindung des überschüssigen Ammoniaks mit Schwefelsäure, Torfstreu oder dergl. verwendet. Ein Zentner Lupinen liefert circa vier Zentner solcher Jauche.

Der Verlust an Stickstoff bei diesem Verfahren und bei Verwendung gelber Lupinen beträgt einschließlich des Alkaloïdstickstoffes, der beseitigt werden muß, nur noch 0,5775 p. c.; in den Auszug gehen also hauptsächlich stickstofffreie Substanzen (wie Gummi, Pektinstoffe, Glykosid etc.) über. (D. P.; durch Arch. Pharm. [2.] **24**. 682—83.)

Bismuthum salicylicum, von A. Langgaard. Jaillet und Ragoucy (Journ. Pharm. Chim.) haben folgende Vorschriften zur Darstellung zweier Wismutsalicylate publiziert: 1. Bismuthum salicylicum acidum. Krystallisiertes Wismutnitrat wird mit seinem 500 fachen Gewichte durch Natronlauge schwach alkalisch gemachten Wassers, welches das doppelte Gewicht Natriumsalicylat des angewandten Wismutnitrates gelöst enthält, zersetzt. Durch dreimaliges Waschen des gebildeten Niederschlages mit reinem Wasser werden die letzten Spuren anhaftenden Natriumsalicylates entfernt und der Niederschlag schnell bei 40° getrocknet. Das so erhaltene Präparat stellt ein weißes, krystallinisches, am Lichte sich nicht färbendes Pulver dar, ist in Wasser sehr wenig löslich und giebt beim Behandeln mit Äther, Chloroform oder absolutem Alkohol eine geringe Quantität Salicylsäure an diese ab. Es enthält 49,56 p. c. Wismutoxyd, 41,04 gebundene Salicylsäure, 9,4 p. c. Krystallwasser mit etwa 0,5 p. c. freier Salicylsäure. Das Präparat hat die Formel: $(Bi_2O_3)_3(C_7H_6O_2)_{16} + 16H_2O$.

2. Bismuthum subsalicylicum. Wird das auf die oben angegebene Weise erhaltene Salz so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser mit Eisenchlorid keine Reaktion auf Salicylsäure mehr zeigt, so entsteht das basisch salpetersaure Wismut mit 76,38 p. c. Bi_2O_3 und 23,62 p. c. Salicylsäure von der Formel: $(Bi_2O_3)(C_7H_6O_2)_2 + 2Bi_2O_3(C_7H_6O_2)_2$. Es stellt ein amorphes, leicht gelbliches Pulver vor, ist unlöslich in Wasser, giebt an Alkohol, Äther oder Chloroform keine Salicylsäure ab und färbt sich, mit Eisenchlorid übergossen, violett. Säuren zersetzen das Präparat leicht. Während das erste Präparat sich kaum für die medizinische Anwendung eignen möchte, stimmt das zweite Präparat mit dem von Solger benutzten Gehe'schen Bismuthum salicylicum in den wesentlichsten Punkten überein. Um jedoch in Zukunft Irrtümer zu vermeiden, würde es sich empfehlen, ein solches Präparat, welches ca. 76 p. c. Wismutoxyd enthält, in Wasser unlöslich ist und an Alkohol, Äther oder Chloroform keine Salicylsäure abgiebt, als Bismuthum subsalicylicum näher zu bezeichnen. (D.-med. Wochenschr. **12**. 514—15; Chem. Ind. **9**. 246—47.)

Über Thomasschlackendünger, von ARTHUR HAUPT. Das Interesse, welches der Thomasschlackendünger in landwirtschaftlichen Kreisen erregt hat, ist Veranlassung für mehrere Landwirte gewesen, sich an die Redaktion der Landw. Post zwecks näherer Information über dieses Düngemittel zu wenden. Besonderes Interesse bietet, wie aus jenen Anfragen ersichtlich ist, die Art und Weise der Mischung des Thomasschlackenmehls mit Fäkaltorfdünger. N. KETT in Eltville verwendet zur Herstellung dieses Düngers fast ausschließlich grobkörniges Thomasschlackenmehl, welches einen entsprechenden Phosphorsäuregehalt hat und sich in dem feuchten Torfdünger sehr gut, wenn auch erst im Boden auflöst, und weil dies dasjenige Mehl ist, welches von dem feinen abgesiebt, doch bei billigeren Preisen dieselben Pflanzennährstoffe enthält, wie jenes. Das Verhältnis ist folgendes: Auf 100 Zentner Torfdünger werden 20 Zentner Thomasschlackenmehl gerechnet, oder mit anderen Worten: man fügt dem Torffäkaldünger 20 p. c. Thomasmehl zu. Fäkaltorfdünger mit diesem Prozentsatz letzteren Produktes versetzt, kostet per 200 Zentner ab Eltville 120 Mark. Grobes Thomasphosphatmehl wird mit 150 Mark für 200 Zentner bezahlt. Für gewöhnlichen Torfdünger, ohne diesen Zusatz, also nur mit Gips oder Superphosphat behandelt, stellt sich der Preis auf 100 Mark. Der Versand dieser Düngemittel erfolgt in offenen Waggons, lose, ohne Säcke, verträgt mithin in bezug auf Güte und Billigkeit die weiteste Verfrachtung.

Während KETT Torfdünger und Thomasschlackenmehl vermischt, mengt der Amtmann SCHIRMER in Neuhaus letzteres Produkt mit Kainit. Auch er wandte diesen Dünger mit Erfolg bei Getreide und Wiesen an, und zwar gewöhnlich in gleichem Verhältnisse. In einigen Fällen gab er etwas Torfmull, allerdings nicht viel, etwa $2^1/_2$ p. c. zu, um das Ausstreuen zu erleichtern. Der Morgen Roggenfeld mit drei Zentnern Thomasschlackenmehl, Kainit und Torfmull gedüngt, ergab dasselbe Resultat wie ein Zentner Knochenmehl; daſs das erstere Düngemittel um etwa 30 p. c. billiger ist, dürfte hier schwer ins Gewicht fallen und zu seinem Gunsten sprechen. Ähnlich verhält es sich bei Haferfeldern. Nicht allein war der Dünger auch hier bedeutend billiger, der Körnerertrag ein höherer, nein, die Stroherträge waren auſserordentlich hohe. Bei Düngung von Gerstenfeldern mit diesem Dünger muſsten die Resultate ebenfalls als tadellose, stellenweise als sehr gute bezeichnet werden. Nasse Wiesen, pro Morgen mit 2—3 Zentnern Kainit und dem gleichen Quantum Thomasschlackenmehl gedüngt, lieferten gute Erträge, besonders zeichneten sich die Gräser durch dunkleres, üppigeres Grün aus. Auf feuchten, modrigen Wiesen ist mehr Thomasschlackenmehl als Kainit zu streuen, auf trockenen, höher gelegenen mehr Kainit. Beim Düngen von Hülsenfrüchten empfiehlt es sich, das Thomasmehl dem Dünger einige Zeit vorher beizumischen, man wird dann stets gute Ernteresultate zu verzeichnen haben. (Landwirtschaftliche Post. 1886. 162—63.)

Inhalt: Berthelot, Chemie der Ägypter 898; Reaktion zwischen Ammoniak und Magnesium 900. — Blound, B., Calciumborat 906. — Combes, C., Reaktion des Aluminiumchlorides 907. — Debray, Isolierung des Fluors 905. — Dixon, H. B., Aufbewahrung von Gasen über Quecksilber 898. — Gal, H. und E. Werner, Neutralisationswärme von Säuren 902. 903. — Guignet, Ch. E., Krystallisation durch Diffusion 904. — Haupt, A., Thomasschlackendünger 912. — Guglberger, R., Ultramarin 906. — Hensgen, Ammoniakalische Quecksilberbromate 907. — Jörgensen, S. M., Rhodiumammoniakverbindungen 906. — Kachler, C., Mannit im Cambialsafte der Fichte 908. — Köbrich, A., Bestimmung des Nickel 910. — Knapp, F., Ultramarinblau auf nassem Wege 906. — Laube, G., Pneumatischer Speiseapparat 897. — Langgaard, A., Bismuthum salicylicum 911. — Melikoff, P., Glycidsäuren 909. — Molnár, F., Saugapparat 897. — Nordenskjöld, A. E., Atomgewicht des Gadoliniumoxydes 906. — Peters, K., Leinölsäure 909. — Von der Pfordten, O., Freih. v., Titan 907. — Pickering, Sp. U., Natur der Lösungen 898. — Robinson, H., Ceroxyde 906. — Soltsien, P., Lupinenbrot 910. — Stohmann, F., Kalorimetr. Untersuch. 898. — Van der Plaats, J. D., Sauerstoff im Silber 906. — Walter, J., Laboratoriumsapparate 898. — Willgerodt, C., Halogenüberträger 907.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 19 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 50. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Dezemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Adolf Isbert, *Zur Kenntnis des Acetessigäthers und einiger seiner Abkömmlinge I. Einwirkung von Alkoholaten auf Acetessigäther.* Vf. hat den Versuch von Wislicenus 177. 372), die Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Acetessigäther, wiederholt und unschwer den sich dabei bildenden Essigäther in reinem Zustande isolieren können. Als Produkte resultierten Alkohol, Essigäther, während Natriumcarbonat und Acetat, sowie das Salz einer braunen, amorphen Säure, der später zu beschreibenden *Resacetsäure,* den Rückstand bildeten. Die Einwirkung des alkoholhaltigen Natriumäthylates ist nur insoweit bekannt, als man weiß, daß dabei Natriumacetessigäther und Äthylalkohol, also dieselben Produkte entstehen, wie wenn alkoholfreies Äthylat angewandt wird.

Vf. stellte mit dem Acetessigäther analoge Versuche an, wie Israel (Lieb. Ann. 231. 229) mit dem Propiopropionsäureäthyläther. Er ließ alkoholfreies Natriumäthylat, das einemal mit absolutem Methylalkohol, dann bei Gegenwart von absolutem Propylalkohol, und schließlich alkoholfreies Natriumpropylat und absoluten Methylalkohol auf Acetessigäther einwirken. Es ergab sich, daß der letztere durch Natriumalkoholate bei höherer Temperatur in der Art zerlegt wird, daß Äther der Essigsäure entstehen, und zwar in größter Menge der Äther desjenigen Alkohols, welcher im Überschusse neben dem Alkoholate vorhanden war, sodann aber in geringerer Menge der Äther desjenigen Alkohols, der zur Bildung des Alkoholates angewandt wurde.

Bei der Einwirkung von absolutem Äthylalkohol oder Propylalkohol bei Gegenwart geringer Mengen von Natriumalkoholaten auf Acetessigäther in der Wärme zeigte es sich, daß der Alkohol allein bei 180° auf Acetessigäther nicht einwirkt; dagegen wird letzterer bei dieser Temperatur seiner ganzen Menge nach durch ersteren zersetzt, wenn kleine Mengen von Natriumalkoholat gegenwärtig sind, und zwar bildet sich bei dieser Zersetzung der Hauptsache nach der Essigsäureäther des überschüssig angewandten Alkohols.

Das oben erwähnte, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigäther im Destillationsrückstande verbliebene Natriumsalz der harzartigen Säure, Dehydracetsäure oder eine andere krystallisierbare, in siedendem verdünnten Alkohol schwer lösliche Substanz wurde nicht beobachtet (Wislicenus l. c.), wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure mit Äther ausgeschüttelt. Die *Resacetsäure* genannte Substanz vermag Kohlensäure leicht auszutreiben und vereinigt sich mit Alkalien zu neutral reagierenden Salzen. Die Analyse der Säure führte zu der Formel $C_{18}H_{22}O_5$; dieselbe entsteht also aus drei Molekülen Acetessigäther durch Abspaltung von vier Molekülen Wasser. Die Resacetsäure stellt in trocknem Zustande ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, beinahe sprödes dunkelbraunes Harz vor, welches bei 100° dickflüssig ist. Sie verhält sich wie eine einbasische Säure, wie dies aus der Zusammensetzung ihres Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzes hervorgeht.

Es ist gleichgültig, welches Alkoholat auf den Acetessigäther einwirkt, immer erhält man die Resacetsäure als Nebenprodukt. Auch bei der Darstellung des Acetessigäthers,

vornehmlich, wenn man viel Natrium und eine höhere Temperatur anwendet, wird ausser Dehydracetsäure eine harzige Substanz mitgebildet, dieselbe besteht der Hauptsache nach aus Resacetsäure.

II. *Über das in Wasser lösliche Amid des Äthylacetessigätheramids.* Das aus Äthylacetessigäther und Ammoniak neben einem unlöslichen Amid von GEUTHER (**71**. 500. 509) dargestellte, in Wasser lösliche Amid, $C_8H_{11}NO_2$, schmilzt bei 90° und geht beim Destillieren über 180° in Diäthylketon, Kohlensäure und Ammoniumcarbonat über. Im verschlossenen Rohre bei Gegenwart von Wasser auf 200° erhitzt, bilden sich dieselben Produkte, bei 240° wird das Diäthylketon zersetzt, wahrscheinlich in Kohlensäure und Äthan. Beim Erhitzen mit Salzsäure wurden ebenfalls Diäthylketon, Kohlensäure und Salmiak beobachtet.

Unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. von trocknem Salzsäuregas, Calciumchlorid, Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Zersetzen durch heifses (300—350°) Porzellan, durch heifsen Natronkalk, Phosphorpentachlorid bildet sich keine irgend beträchtliche Menge einer Pyridinbase, wie ursprünglich erwartet wurde, sondern das Amid wird in Diäthylketon, Ammoniak und Kohlensäure zerlegt. Beim Destillieren des Amids mit Kaliumhydroxyd findet eine Zersetzung in gleiche Mischungsgewichte Butter- und Essigsäure statt, woraus hervorgeht, dafs dem löslichen Amid des Äthylacetessigäthers die Konstitutionsformel $CH_3—CO.C_2H_5 = CH—CONH_2$ zukommt.

III. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylacetessigäther.* Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf den Äthylacetessigäther entwickelte sich reichlich Salzsäure- und Äthylchloridgas, und es entstand eine krystallinische Säure, welche als *Äthylmonochlorquartenylsäure (Äthylmonochlorcrotonsäure)*, $C_6H_9ClO_2$, Schmelzp. 49,5°, erkannt wurde. Analysiert wurden von dieser Säure das Natrium-, Calcium- und Bariumsalz, von denen nur das Calciumsalz zur Krystallisation, und zwar mit 2 Mol. Krystallwasser, gebracht werden konnte; der *Äthyläther* der Säure siedet bei 184—185°. Durch naszierenden Wasserstoff läfst sich das Chlor nicht gegen Wasserstoff umtauschen. Das zweite Produkt der Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf den Äthylacetessigäther war ein Öl, von dem ein Teil bei 105° siedete und sich als chlorhaltig erwies. Die bei der Fraktionierung dieses Öles bei 188—190° übergehende Hauptmenge erwies sich als *Monochloräthylacetessigäther*, $C_8H_{13}ClO_3$ (CONRAD **77**. 372). Die bei 220—225° destillierende Portion war *Dichloräthylacetessigäther*, $C_8H_{12}Cl_2O_3$.

Die Thatsache, dafs das bei der obigen Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewonnene ölförmige Produkt nicht Äthylmonoquartenylsäure war, wie nach den Angaben von RÜCKER (**80**. 116) zu vermuten gewesen, gab Veranlassung, die Versuche des letzteren zu wiederholen.

IV. *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylacetessigäther* verläuft nach diesen Versuchen in gleicher Weise, wie beim Äthylacetessigäther. Es bildete sich *Methylchlorquartenylsäure (Methylchlorcrotonsäure)* neben *Monochlormethylacetessigäther*, $C_7H_{11}ClO_3$, spez. Gewicht 1,093 bei 15° und Siedep. 171—181°, und *Dichlormethylacetessigäther*, $C_7H_{10}Cl_2O_3$, spez. Gewicht 1,2250 bei 17° und Siedep. 210—220° (unter teilweiser Zersetzung siedend). Der Siedepunkt des Methylchlorcrotonsäureäthers liegt bei 172—173° (RÜCKER 173—175°).

V. *Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloräthyl- und Monochlormethylacetessigäther.* Es bildete sich bei Einwirkung der ersteren Verbindungen auf einander neben geringen Mengen Alkohol und einem niedriger siedenden Körper von aromatischem Geruche (wahrscheinlich einem Keton), der bei 207° (korr. 210,1°) siedende *Äthyloxyläthylacetessigäther*, $CH_2(OC_2H_5)—C(OC_2H_5) = CH.COOC_2H_5$, spez. Gewicht 0,957 bei 22°. Bei Anwendung des Monochlormethylacetessigäthers entstand der *Äthoxylmethylacetessigäther*, $CH_2.(OC_2H_5)—C(OCH_3) = CH.COOC_2H_5$, Siedep. 190—195°, spez. Gewicht 0,976 bei 22°.

VI. *Zersetzung der Äthoxylalkylacetessigäther durch Natriumhydroxyd.* Ein Überschufs von alkoholischer Natriumhydroxydlösung wurde mit Äthoxyläthyl-, resp. -methylacetessigäther im eingeschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Es wurde dabei erhalten: 1. *Äthoxyläthylaceton*, $CH_2(OC_2H_5)—CO—CH_2.C_2H_5$, Siedep. 112—115°, und *Äthoxylmethylaceton*, $CH_2(OC_2H_5)—CO—CH_2.CH_3$, Siedepunkt 100—105°. (LIEB. Ann. **234**. 160 bis 196. [24. April.] 9. Juli. Univers.-Laborat. zu Jena.)

S. Zeisel, *Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd.* Wirken beide in der Kälte und im Dunkeln auf einander ein, so entsteht durch Addition ohne Chlorwasserstoffentwicklung zuerst α-β-Dichlorbutyraldehyd, $CH_3.CHCl.CHCl.COH$. Wird dann die Einwirkung ohne Kühlung bei 100° fortgesetzt, so entsteht durch weitere Substitution von 1 H eine Verbindung von der Formel $C_4H_5Cl_3O$, also von derselben empirischen Zusammensetzung, wie sie dem Butyrchloral zukommt.

Es geht indessen aus dem Verhalten dieser Substanz mit genügender Evidenz hervor, dafs sie *α-β-Dichlorbutyrylchlorid* ist. Mit Wasser setzt sie sich in Chlorwasserstoff und Dichlorbuttersäure um, mit Methylalkohol giebt sie Dichlorbuttersäuremethyläther. Die in dieser Dichlorbuttersäure enthaltenen zwei Chloratome können keine anderen sein, als die zum Crotonaldehyd addierten; sie müssen sich daher in der α-β-Stellung befinden. Dies folgt auch daraus, dafs es dem Vf. möglich war, die Dichlorbuttersäure in α- und β-Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Das α-β-Dichlorbutyrylchlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von penetrantem, höchst widerlichem Geruche. Ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Bei auf 0° reduziertem Barometerstande von 747 mm siedete die Verbindung bei 163,3—164,3° C. korr. (Betrag der Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden 3,2°).

Das Chlorid geht in Berührung mit Wasser langsam (nach mehreren Wochen) in α-β-Dichlorbuttersäure über. Etwas rascher erfolgt die Umwandlung, wenn dem Wasser Natriumcarbonat beigemischt wird. Die freie Säure destilliert bei 27 mm Druck, zwischen 132—133° (korr.); sie krystallisiert, wenn sie völlig entwässert ist, und siedet bei 132 bis 133°, Schmelzpunkt 57—59°. Eigentümlich ist ihr Verhalten zu Wasser; bringt man davon wenige Tropfen zu der festen Säure, so zerfliefsen die Krystalle zu einer dicklichen klaren Flüssigkeit. Jeder neu hinzukommende Tropfen Wasser bewirkt eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Fährt man mit dem Wasserzusatze fort, so gelangt man an einen Punkt, wo die Trübung sich erhält, worauf bei weiterem Wasserzusatze die Säure oder ein Hydrat derselben als schweres Öl abgeschieden wird, welches sich in mehr Wasser schwierig löst. Das Öl erstarrt über Schwefelsäure zu Krystallen, die den ursprünglichen Schmelzpunkt 57—59° C. zeigen.

Die α-Dichlorbuttersäure geht in Berührung mit überschüssiger Kalilauge schon in der Kälte in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure über.

Durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Dichlorbutyrylchlorid entsteht *α-β-Dichlorbuttersäuremethyläther*, Siedep. 82,7—85,7°; spez. Gewicht 1,2809 bei 0°, 1,2614 bei 18,3° und 1,2355 bei 41,1°. (Monatsh. 7. 359—70.)

O'Sullivan, *Die Zucker der Getreide.* Der Vf. hat der chemischen Gesellschaft in London zwei auf die in den Getreiden enthaltenen Zuckerarten bezügliche Arbeiten vorgelegt: die in der ersten derselben mitgeteilten Untersuchungen haben den Vf. zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Durch Inversion wird die optische Aktivität der aus Gerste gewonnenen Zuckerlösung vermindert, dagegen das Reduktionsvermögen derselben erhöht, welche Thatsache mit der Hypothese übereinstimmt, dafs in der Gerste Rohrzucker enthalten ist, und zwar geben die erhaltenen Zahlen die Menge desselben auf 0,8—1,6 p. c. an. Es findet sich in der Gerste eine variierende Menge Zucker oder von Zuckerarten mit geringerem Reduktionsvermögen, als die Dextrose besitzt, und von negativem Drehungsvermögen; doch liefsen sich Zahlen für beide Eigenschaften nicht mit Sicherheit aufstellen. 2. Häufig ist die zuckerhaltige Lösung nicht vollkommen in Gärung zu bringen; der hinterbleibende Teil besitzt dann ein positives Drehungsvermögen und ein variierendes Reduktionsvermögen, aber keine Ähnlichkeiten mit irgend einer bekannten Zuckerart. Diese Substanz ist noch weniger gärungsfähig, als die Lävulose. 3. Vf. hat seine Untersuchungen ausgedehnt auf Weizen und gekeimte Gerste oder Malz; nachfolgende Tabelle giebt die Veränderungen an, welche die Gerstenzucker durch Keimung erfahren. Zwei Gerstensorten wurden vor und nach der Keimung analysiert und die gefundenen Zahlen auf 100 der Trockensubstanz der Gerste bezogen, das Rendement der Trockensubstanz des Malzes als bekannt angesehen:

	Gerste I.		Gerste II.	
	vor der Keimung	nach der Keimung	vor der Keimung	nach der Keimung
Rohrzucker	0,9	4,5	1,39	4,5
Maltose	1,1 (Maltose, Dextrose, Lävulose zusammen)	1,2	0,62 (Maltose, Dextrose, Lävulose zusammen)	1,98
Dextrose		3,1		1,57
Lävulose		0,2		0,71

Die zweite Arbeit enthält Angaben, aus denen hervorgeht, dafs Vf. die Anwesenheit von Melitriose (Raffinose) in der Gerste erkannt hat.

2 kg gemahlene Gerste wurden mit Alkohol extrahiert, die Lösung zur Sirupskonsistenz eingedampft, wiederholt mit Alkohol aufgenommen, dann etwas Äther zugesetzt und auskrystallisieren gelassen. Nach vielen Jahren wollte der Vf. die Natur dieses Produktes feststellen und erkannte dabei unter dem Mikroskop, dafs die anfangs blumen-

kohlartigen Krystalle sich in längliche platte Prismen mit einem der kürzesten Axe parallelen Doma verwandelt hatten; die Krystalle bilden sternförmige Gruppen. Das optische Drehungsvermögen wurde zu $(\alpha)_j$ = 125° bei einer Probe, bei einer anderen $(\alpha)_j$ = 114° gefunden, ein Zeichen, dafs die Produkte unrein waren. Befreit von einer gewissen Menge von Aschenbestandteilen sonderten die Lösungen Warzen schöner sternförmiger seidenweicher Krystalle ab, welche die Form ausgesprochener abgeplatteter Prismen mit dem Brachydoma besafsen. Das optische Drehungsvermögen war jetzt $(\alpha)_j$ = 129,8° (c = 4,142), $(\alpha)_j$ = 132° (c = 2,392). Beide Proben wurden alsdann zusammenkrystallisiert und daraus zwei Krystallisationen gewonnen. Die Krystalle, zuerst im Vakuum über Schwefelsäure, dann in trockner Luft bei 100° bis zu konstantem Gewichte getrocknet, besafsen das Drehungsvermögen $(\alpha)_j$ = 134—135° (c = 4 bis 5). Der Wassergehalt des ersten Produktes wurde = 15,12, der des zweiten = 15,14 p. c. gefunden. Die Elementaranalyse führte zu der empirischen Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. 1 g trockner Substanz giebt mit 100 ccm Wasser eine Lösung vom spez. Gewichte 1,003965. Die trockne Substanz zieht die Feuchtigkeit der Luft an und verwandelt sich in eine glasige Masse. 2,227 g trockner Substanz in 50 ccm Wasser gelöst, geben im SOLEIL-SCHEIBLER'schen Polarisationsapparate eine Drehung von 31,4°, woraus sich das spezifische Rotationsvermögen der Trockensubstanz $(\alpha)_j$ = 135,3 berechnet.

Die Zuckerart reduziert nicht alkalische Kupferlösung, Invertin wirkt zwar langsam aber unverkennbar auf sie ein. Eine Lösung von Schwefelsäure brachte in einer Stunde das optische Drehungsvermögen von 28 auf 10° herab; die Produkte der Inversion hatten dann ein optisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_j$ = 43,5° und ein Reduktionsvermögen K = 80,8. Diese Inversionsprodukte scheinen Galaktose zu enthalten. Bierhefe bringt diesen Zucker in Gärung.

Die Übereinstimmung der analytischen Befunde des Vf's. mit denen von LOISEAU, SCHEIBLER, TOLLENS für Melitriose (Raffinose) beobachteten ist offenbar, wenn man berücksichtigt, dafs Vf. mit der trocknen Substanz und nicht mit den Krystallen gearbeitet hat, das Gleiche gilt für das optische Drehungsvermögen. Das spez. Gewicht einer einprozentigen Lösung wurde höher gefunden, als TOLLENS angiebt; die Ausbeute an Schleimsäure ist genau dieselbe, wie die von BERTHELOT erhaltene, aber höher, als diejenige SCHEIBLER's, doch giebt Vf. zu, dafs seine Bestimmung, angesichts der geringen Quantitäten, über welche er verfügte, keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann. Indessen ist er auch nicht der gleichen Meinung, wie TOLLENS hinsichtlich der Produkte der Inversion, als welche letzterer Galaktose, Dextrose und Lävulose angiebt, eine Vermutung, welche nicht zu vereinen ist mit den Zahlen, welche Vf. für die optische Aktivität und das Reduktionsvermögen der durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Produkte gefunden hat (vergl. **86.** 519.) (Journ. des Fabricants de Sucre 1886. Nr. 39; SCHEIBL. N. Z. **17.** 177—78.)

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Kohlehydrate.* In der Iris-Pseud-Acorus (Wasserlilie) ist von STRASBURGER eine Substanz beobachtet worden, welche der Stärke ähnlich ist, aber weder die für diese noch die für Inulin charakteristischen Reaktionen giebt. Werden die zerkleinerten fleischigen Rhizome noch ruhender Stöcke von Iris-Pseud-Acorus mit Wasser aufquellen gelassen, die Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat versetzt, das Filtrat davon mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes aus der vom Schwefelblei abfiltrierten Lösung zu letzterer Alkohol hinzugefügt, so wird ein Kohlehydrat von blendend weifser Farbe erhalten, welches durch wiederholtes Lösen in Wasser und fraktioniertes Ausfällen mit Alkohol von den noch anhaftenden Aschenbestandteilen befreit werden kann. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. In lufttrocknem Zustande ist das Kohlehydrat für das Auge von der Stärke nicht zu unterscheiden, unter dem Mikroskop erscheint die Substanz mehr oder weniger als grofse Kugeln, die oft kettenförmig oder gruppenweise aneinander gelagert sind und die keine Doppelbrechung zeigen. Mit wenig kaltem Wasser übergossen, bildet das Kohlehydrat einen kleisterähnlichen Brei, löst sich aber bei ganz schwachem Erwärmen völlig auf. Bei langsamem Verdunsten wässeriger Lösungen hinterbleibt das Produkt in mehr oder weniger durchsichtigen, glasartigen, spröden, harten und nicht hygroskopischen Massen; Filtrierpapier, mit wässerigen Lösungen der Substanz getränkt, nimmt nach dem Trocknen, besonders wenn die Lösungen konzentriert waren, ein durchsichtiges, pergamentartiges Aussehen an. Die wässerige Lösung dreht stark nach links; $(\alpha)_D$ wurde bei den einzelnen Versuchen von —49,9° bis 51,55° gefunden. FEHLING'sche Lösung wird von dem Kohlehydrat nicht reduziert; von verdünnten Säuren wird dasselbe mit der gröfsten Leichtigkeit in Zucker übergeführt, der wesentlich aus Lävulose zu bestehen scheint.

Jod bringt keine Färbung hervor, beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure findet Zersetzung statt (entweder bildet sich Jodoform oder Methylenjodid). Mit Chlorwasserstoff-

säure erhitzt, entsteht u. a. eine Säure, welche ihrem Verhalten nach Lävulinsäure zu sein scheint.

Der Annahme, dafs das vorstehend beschriebene Kohlehydrat Inulin sei, stehen das Drehungsvermögen, das Fehlen der Doppelbrechung und die Löslichkeitsverhältnisse entgegen. Da überhaupt das aus der Iris isolierbare Kohlehydrat mit keiner bekannten Verbindung identifiziert werden kann, belegt der Vf. dasselbe vorläufig mit dem Namen *Irisin*. (Lieb. Ann. **234**. 364—75. [7. Juli.] 24. Juli. Chem. Instit. der Univ. Bonn.)

O. Wallach, *Beiträge zur Kenntnis der Azo- und Diazoverbindungen.* Zum Beweise, dafs dem bei 159—160° schmelzenden *Monoacettoluylendiamin* die Konstitutionsformel $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NH.COCH_3)^4$ zukommt, wurden auf Veranlassung Wallach's von Maassen weitere, dahin bezügliche Versuche unternommen (vgl. auch **33**. 184; Ber. Chem. Ges. **17**. 618). Wird o-Nitro-p-Amidotoluol (77,5° Schmelzp.) durch Essigsäureanhydrid acetyliert, so erhält man die bei 144,5° schmelzende Acetverbindung, $C_6H_3.CH_3.NO_2.H.NH.(COCH_3)$, welche sich zu der Monoacetdiamidoverbindung reduzieren läfst, ohne dafs die Acetgruppe eliminiert wird; dieses ist identisch mit dem bei 159—160° schmelzenden, aus freiem Toluylendiamin durch direktes Acetylen dargestellten. Es ist ferner aus dem p-Nitro-o-Amidotoluol, $C_6H_3{-}CH_3.NH_2H.NO_2$, die Acetverbindung, und durch Reduktion aus dieser das Monoacettoluylendiamin, Schmelzp. 140°, welches also mit dem ersteren isomer ist, dargestellt worden.

Die beiden isomeren Acetmetatoluylendiamine sind dann benutzt worden, um gemischte Diazoverbindungen von bisher noch nicht bekanntem Typus nach der oben erwähnten Methode zu bereiten, z. B. solche, in welchen die eine Diazogruppe mit einem Amin, die andere mit einem Phenol verknüpft ist; ferner Verbindungen, welche sich durch eine Art Stellungsisomerie von einander unterscheiden, wie sie bei den Azofarbstoffen bisher noch nicht bekannt war, und deren näheres Studium dazu beitragen dürfte, zu zeigen, wie weit die Farbstoffnuance durch die relative Stellung der chromophoren Gruppen abgeändert werden kann.

Die Reduktion des bei 144,5° schmelzenden Acetnitrotoluidens zu dem bei 159° schmelzenden p-Acet-m-Toluylendiamin gelingt durch Eisenfeile und Essigsäure. Letzteres geht beim Erhitzen mit Eisessig in eine Diacetylverbindung, Schmelzp. 221°, über. *p-Acetamidotoluol-o-Azodimethylanilin* von der Konstitution

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ {-}N{=}N{-}C_6H_4N.(CH_3)_2 & 2\\ NH.COCH_3 & 4\end{cases}$$

entsteht durch Azotieren des bei 159° schmelzenden Acettoluylendiamins und bildet goldgelbe Krystallblättchen vom Schmelzp. 200°.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von der Acetgruppe befreit, gewinnt man das *p-Amidotoluol-o-Azodimethylanilin*, Schmelzp. 145°; durch Diazotieren des letzteren und darauf folgender Umsetzung mit alkalischer Phenollösung gelangt man zum *Toluol-o-Azodimethylanilin-p-Azophenol*, Schmelzpunkt 159—160°, Konstitution:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ {-}N{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)_2 & 2.\\ N{=}N{-}C_6H_4(OH) & 4\end{cases}$$

Statt Phenol das β-Naphtol angewandt, giebt das *Toluol-o-Azodimethylanilin-p-Azo-β-Naphtol*, Schmelzp. bei ca. 244°. *p-Acetamidotoluol-o-Azodiäthylanilin* wird aus diazotiertem Acettoluylendiamin und Diäthylanilin in derselben Weise wie das entsprechende Dimethylanilinprodukt dargestellt. Schmelzpunkt 159°.

o-Acet-m-Toluylendiamin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ {-}NH.COCH_3\\ NH_2\end{cases}$ (1.2.4), Schmelzp. 140° s. o., das *Acetamidotoluol-p-Azodimethylanilin* schmilzt bei 192°. *o-Amidotoluol-p-Azodimethylanilin* schmilzt bei 215°. *Acetamidobenzol-m-Azodimethylanilin*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}NH.C_2H_3O\\ N{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$, Schmelzpunkt 184°, und *Amidobenzol-m-Azodimethylanilin*, Schmelzp. 165—166°. (Lieb. Ann. **234**. 350—63. [7. Juli.] 24. Juli. Chem. Inst. der Univ. Bonn.)

E. Lippmann, *Über Wasserstoffentziehung mittels Benzoylsuperoxyd.* Direkte Abspaltung von Wasserstoff ist bei Körpern der aromatischen Reihe auf nassem Wege bisher nicht gelungen, wohl aber vielfach auf trocknem, durch pyrogene Reaktion. Die Vff. haben Benzoylsuperoxyd auf Benzol und dessen Homologe einwirken lassen. Benzol wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Beim Erhitzen einer Benzollösung des Superoxydes im zugeschmolzenen Rohre auf 100—140° trat indessen unter Kohlensäureabscheidung Zersetzung ein. Im Röhreninhalte fand sich Diphenyl, doch betrug die Ausbeute nur 4—6 p. c. der theoretischen. Auch stammte dasselbe nicht von einer Oxydation

[illegible]

... Bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dafs eine ganz geringe Menge Wasser schon hinreicht, um den Schmelzpunkt bedeutend zu erniedrigen, einen die Krystallisationsfähigkeit des Monobromphenols dadurch erheblich zu vermindern, ja sogar ganz aufzuheben. Es lag nahe, zu vermuten, dafs bei dem Verfahren FRITSCH's es kleine Mengen von Wasser sind, welche sein Bromphenol am Krystallisieren hinderten.

Bei den nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuchen ergab es sich, dafs das von FRITSCH für ein viertes Monobromphenol vom Siedep. 236—238° gehaltene Produkt *keine weitere metamere Verbindung, sondern nur unreines Paramonobromphenol ist.* Im Anhange zu diesen Versuchen werden Angaben über die Krystallgestalt des nach den drei verschiedenen Methoden dargestellten Parabromphenols und die krystallographischen Messungen, welche von LÜDECKE in Halle ausgeführt wurden, mitgeteilt.

II. *Zur Kenntnis der Diazoverbindungen.* Das auffallend verschiedene Verhalten der Orthoamidobenzoësäure gegen salpetrige Säure in alkoholischer Lösung veranlafste den Vf., die Versuche, welche GRIESS mit den Amidobenzoësäuren (LIEB. Ann. **117**. 2) angestellt, zu wiederholen, um zu erfahren, ob es nicht etwa möglich sei, auf diese Weise zur Orthodiazoamidobenzoësäure zu gelangen.

Zunächst wurde *die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anthranilsäure* in alkoholischer Lösung studiert, und zwar unter Vermeidung von Temperatursteigerung. Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Körpers stimmen vollkommen mit denen überein, welche GRIESS an der von ihm erhaltenen Verbindung, der halbsalpetersauren Diazobenzoësäure, beobachtete. Letztere wird bei weiterer Behandlung mit salpetriger Säure nicht weiter mehr angegriffen. Die *halbsalpetersaure Diazobenzoësäure* dürfte die Konstitution

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \quad -N^{III}-N^{III} \diagup \\ | \qquad\qquad | \qquad\ | \ -C_6H_3-COOH \\ COOH -N^{III}-N^{V} \diagdown HNO_3 \end{array}$$

besitzen. Leitet man salpetrige Säure in eine salpetersaure Lösung der Anthranilsäure, so erhält man nach GRIESS vollsalpetersaure Orthodiazobenzoësäure (Diazobenzoësäurenitrat):

$$C_{14}H_9N_5O_7.HNO_3 = 2\,(C_7H_5N_3O_5).$$

Diese Verbindung kann man auch aus der halbsalpetersauren Verbindung darstellen, wenn man nämlich letztere in wenig absolutem Alkohol löst, die berechnete Menge konzentrierter Salpetersäure zufügt und alsdann mit Äther niederschlägt. Umgekehrt erhält man aus dem vollen Diazobenzoësäurenitrat die halbsalpetersaure Verbindung, wenn man die erstere in wenig Wasser löst und wiederholt mit Alkohol fällt. Beim längeren Aufbewahren in verschlossenen Gefäſsen verändern sich beide Verbindungen schlieſslich zu harzartigen Substanzen.

Wird salpetrige Säure in die kalt gesättigte alkoholische Lösung von Anthranilsäuresulfat (Schmelzp. 88°) eingeleitet, so entsteht *o-Diazobenzoësäurenitrat*, $C_7H_5N_3O_5$, als schwach gelblich gefärbte, an der Luft sich bald dunkel färbende Krystalle, welche beim Erhitzen oder durch Schlag leicht unter Erzeugung eines starken Rauches explodieren. Beim Erhitzen in wässeriger Lösung findet Stickstoffentwicklung statt. Das Sulfat der *m-Amidobenzoësäure* (Schmelzp. 225°, mit 1 Mol. Krystallwasser) giebt, mit salpetriger Säure behandelt, das *Nitrat der m-Diazobenzoësäure* (GRIESS l. c.).

Brom führt das Orthodiazobenzoësäurenitrat in das Perbromid über, welches durch 90 prozentigen Alkohol zersetzt wird. Nachdem die Oxydationsprodukte des Alkohols verjagt worden waren, wurde ein Ammoniumsalz und daraus die freie Säure gewonnen, welche eine in fast farblosen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzp. 148—149°, also dem der *o-Brombenzoësäure*, darstellt. In gleicher Weise zersetzt sich das Perbromid des Metadiazobenzoësäurenitrates mit Alkohol in die bei 154° schmelzende *Metabrombenzoësäure*, deren Bariumsalz eine in Wasser schwer lösliche Verbindung vorstellt, während das Bariumsalz der Orthobrombenzoësäure in Wasser leicht löslich ist.

Somit ist also erwiesen, daſs auch bei den Amidosäuren das Brom an dieselbe Stelle geht, in welcher sich das Amid befand, wenn man sich das Perbromid ihrer Diazoverbindungen darstellt und dieses mit Alkohol zersetzt. Es bieten also, wie GRIESS zuerst gezeigt hat, die Diazoverbindungen das vorzüglichste Mittel dar, um die Amidogruppe durch Brom zu ersetzen.

III. *Zur Metameriefrage beim Benzol.* Um ferner weitere Beiträge zur Metameriefrage des Benzols zu liefern, besonders um weitere Beweisgründe dafür zu finden, daſs unter den sechs gleichwertigen Wasserstoffatomen des Benzols zweimal je zwei existieren, welche, wenn sie durch ein anderes einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe ersetzt werden, zu identischen Verbindungen führen, hat Vf. die Versuche WROBLEWSKY'S (**78.** 546) wiederholt.

p-Acettoluidin (Schmelzp. 145°) wurde in *m-Bromparacettoluidin* (**77.** 258; **78.** 564) umgewandelt, welches bei 117,5° schmolz. Letzteres wurde zur Entscheidung der Frage, an welche Stelle das Brom beim Bromieren des Paraacettoluidins gegangen sei, ob an die der Amidogruppe benachbarte Stelle oder nicht, in Bromtoluidin, und dieses wieder in Bromtoluol umgewandelt. Es wurde dabei *m-Bromtoluol* erhalten, woraus sich ergiebt, daſs in Übereinstimmung mit den Versuchen WROBLEWSKY'S das Brom seinen Platz neben der Amidogruppe einnimmt. Bei Nitrierung des Bromacettoluidins erhält man das *m-Brommetanitroparacettoluidin* (Schmelzp. 210,5°), welches durch Kochen mit alkoholischem Kali in das bei 64—65° schmelzende Bromnitrotoluidin umgewandelt wurde. Wie Versuche, Umwandlung in Bromnitrotoluol und aus diesem in Bromtoluidin, erwiesen, tritt auch hierbei das Brom in die Metastellung ein. Das Metabromnitrotoluidin ist identisch mit demjenigen Bromnitrotoluidin, welches man aus Paratoluidin erhält, wenn man erst nitriert und dann bromiert. Demnach existieren zwei Bromnitrotoluidine, welche mit einander identisch sind, obwohl sie Brom und die Nitrogruppe ihrer Bildungsweise nach an verschiedenen Stellen enthalten. (LIEB. ANN. **234.** 129—59. [24. April] 9. Juli. Univ.-Labor. zu Jena.)

Ernst v. Bandrowski, *Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat*

in alkalischer Lösung. Das Verhalten primärer aromatischer Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch die Arbeiten von GLASER (LIEB. Ann. 142. 364) HOGEWERFF und VAN DORP (Ber. Chem. Ges. 10. 1932; 11. 1202) genügend aufgeklärt worden. Es entstehen dabei, wie bekannt, die Azoverbindungen. Aus sekundären Aminen sollten, wenn der Oxydationsprozefs analog verlaufen würde, vollständig substituierte Hydrazine nach der Gleichung:

$$2R_2NH + O = H_2O + R_2N.N.R_2$$

entstehen. Die Versuche mit dem ersten sekundären Amine aromatischer Reihe, dem Diphenylamin, ergaben indessen ein anderes Resultat.

Der Vf. erhielt nämlich als Oxydationsprodukt Kohlensäure, Oxalsäure, eine flüchtige, nach Isocyan riechende, eine amorphe, harzähnliche und eine gelbbraune, krystallinische Substanz. Letztere liefs sich aus Weingeist umkrystallisieren und gab bei der Analyse die Formel $C_{18}H_{14}N_2$: braungelbe, spiefsige, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 176—180°; löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in kaltem Weingeiste, gar nicht löslich in Wasser. Dieser Körper färbt sich mit allen unorganischen Säuren in konzentrierten Lösungen intensiv fuchsin- bis violettrot, welche Färbung jedoch nicht lange anhält und nach einiger Zeit grünlichgelb wird.

Durch Einwirkung von mäfsig konzentrierter Salpetersäue entsteht zuletzt Chinon. Dasselbe Resultat erhält man durch kurzes Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Durch Reduktion des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit Zinkstaub in alkalisch alkoholischer Lösung entsteht ein Körper, $C_{18}H_{16}N_2$, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2 = C_{18}H_{16}N_2.$$

Dieser Körper bildet blätterige, silberglänzende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 127—129°. Er löst sich in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin, und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Durch konzentrierte reine Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirsch- bis fuchsinrote Färbung, je nach der Menge des Oxydationsmittels. Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingiert die schwefelsaure Lösung rotviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlafst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. An der Luft nimmt die schwefelsaure Lösung eine bläuliche Farbe an. Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Körper zusammengebracht, färbt sich intensiv blutrot.

Eben dieselben Reaktionen führt CALM (Ber. Chem. Ges. 16. 2803—9) als charakteristisch für das Diphenylparaphenylendiamin, $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$, an. Doch kommen zwischen letzterem und dem Körper des Vf's. wichtige Unterschiede zum Vorschein, und zwar: Das Diamin CALM's schmolz bei 152° und destillierte bei hoher Temperatur unzersetzt über; das in Rede stehende Reduktionsprodukt $C_{18}H_{16}N_2$ behielt trotz oftmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 127—129° und zersetzte sich teilweise beim Destillieren. Aufserdem a. färbt es sich sowohl in irgend einer Lösung, also auch im festen Zustande, namentlich wenn es vorher fein zerrieben wurde, schon an der Luft langsam gelb, was wahrscheinlich infolge von Oxydation geschieht, b. seine alkoholische Lösung wird durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. nach einiger Zeit intensiv blau.

Der Vergleich beider Substanzen wurde weiter an einem Derivat derselben, und zwar dem Nitrosoabkömmlinge, mit folgendem Erfolge durchgeführt.

Nach CALM's Vorschrift wurde eine kalt gesättigte Eisessiglösung des Reproduktionsproduktes $C_{18}H_{16}N_2$ mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr konzentrierter Lösung versetzt; nach einigem Stehen schossen schön fahlgelbe (nach CALM goldgelbe) glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltriert, mit etwas Eisessig, dann wässerigem Alkohol ausgewaschen, schliefslich im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Analyse stimmte für die Formel eines Dinitrosoproduktes, welches alle Eigenschaften und Reaktionen des Dinitrosodiphenylendiamins CALM's besafs. Seine alkoholische Lösung färbte sich beim Erwärmen zuletzt intensiv rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure nahm es sofort eine schön kirsch- bis fuchsinrote Farbe an.

Aus diesem Dinitrosoderivat versuchte Vf. nach CALM's Vorschrift die Muttersubstanz zu regenerieren. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrosokörper mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt. Die essigsaure Lösung zeigte hierbei einen prächtigen Farbenwechsel von dunkelviolett bis hellgelb. Sonach fällte Wasser einen weifsen, homogen krystallinischen Niederschlag, der, aus viel Ligroin mehrmalig umkrystallisiert, stets bei 127—129° schmolz, unter Zersetzung bei hoher Temperatur siedete und überhaupt die schon oben erwähnten Eigenschaften besafs.

Es wurden zuletzt etwa 2 g des Körpers $C_{18}H_{16}O_2$ der Destillation unterworfen. Der in der Vorlage erstarrte Anteil wurde aus Ligroin einigemal umkrystallisiert. Aber auch jetzt kam der Körper mit dem Schmelzp. 127—129° und allen oben erwähnten Eigenschaften zum Vorschein.

Allem Anscheine nach ist also der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ identisch mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's, zumal da bei der Oxydation desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird, das aus Diphenylparaphenylendiamin Calm's unter diesen Bedingungen zweifellos entstehen müfste. Dem gegenüber steht die leichte Oxydierbarkeit des Körpers, seine Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur etc., Eigenschaften, welche mehr der Orthostellung der Imidgruppen entsprechen dürften, und wäre somit die Annahme des bis nun nicht bekannten Diphenylorthophenylendiamins nicht ausgeschlossen, ebenso die andere, wonach der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ trotz seiner Homogenität doch nur ein bis jetzt nicht zu trennendes Gemenge des Diphenylpara- mit dem Diphenylorthophenylendiamin bildet.

Zur definitiven Lösung dieser Frage wäre jedoch eine Wiederholung der Versuche Calm's und der direkte Vergleich der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ nötig.

Läfst man jedoch vorläufig die Ortsisomerie unentschieden, so kann man aus der Thatsache, dafs der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ ein Diphenylphenylendiamin ist, und dafs derselbe zum Oxydationsprodukte des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ in demselben Verhältnisse wie Hydrazo- zu Azobenzol steht, die Konstitutionsformel des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit einiger Wahrscheinlichkeit aufstellen, wie dies nachstehende Formeln ergeben:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH(C_6H_5) \\ \diagdown NH(C_6H_5) \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup N.C_6H_5 \\ \quad| \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix}$$

Diphenylphenylendiamin,

und würde der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als *Diphenylazophenylen* zu bezeichnen sein. (Monatsh. **7**. 375—82. [1. Juli.] Krakau.)

L. Gresly, *Über Reduktion und Kondensation der Homologen der Benzoylbenzoësäure.* Das *p-Tolylphtalid*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-C_7H_7}{CO}>$, wurde aus der p-Toluylorthobenzoësäure (Toluolphtaloylsäure), $C_6H_4>\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C_6H_4.CH_3}{COOH}$, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure gewonnen und schmilzt bei 129°. Um die p-Toluolphtaloylsäure in die entsprechende Methylbenzylbenzoësäure umzuwandeln, mufs die Reduktion derselben mit Zinkstaub und Ammoniak vorgenommen werden. Die *p-Methyl-o-Benzylbenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4COOH$, schmilzt bei 133,5—134°. Aus der m-Xylolphtaloylsäure entsteht durch Reduktion mit Zink und Salzsäure das *m-Xylylphtalid*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-C_6H_3(CH_3)_2\ (1.3)}{CO}>O$ vom Schmelzpunkte 84°; bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak wurde die *m-Dimethyl-o-Benzylbenzoësäure*, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.C_6H_4.COOH$, Schmelzp. 157—158° erhalten. Das *Mesitylphtalid*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CH_2(CH_3)_3\ (1.3.5)}{CO}>O$, aus Mesitylenphtalylsäure in obiger Weise dargestellt, hat den Schmelzpunkt 163—164°; die *1.3.5 Trimethylorthobenzylbenzoësäure* schmilzt bei 221°, das *Pseudocumylphtalid* bei 140° und die entsprechende *1.2.4-Trimethylorthobenzylbenzoësäure* bei 184—186°.

Die Phtaloylsäuren verwandeln sich beim Erhitzen mit Zinkstaub direkt in Anthracen und dessen Homologe. Das erste Glied dieser Säuren, die o-Benzylbenzoësäure (Phenylphtaloylsäure) liefert Anthracen, die Toluolphtaloylsäure β-Methylanthracen und die m-Xylolphtaloylsäure ein Dimethylanthracen (Schmelzp. 202—203°), von dem keine Pikrinsäureverbindung erhalten wurde.

Die Pseudocumolphtaloylsäure wurde beim Erhitzen mit Zinkstaub in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, der in Alkohol löslicher ist, als die niederen Homologen, und der bei 234° schmilzt.

Toluolphtaloylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160° erhitzt, liefert ein Methylanthrachinon, welches bei 203—204° schmilzt und jedenfalls β-Methylanthrachinon ist. Aus m-Xylolphtaloylsäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 130—140° bildet sich ein bei 180° schmelzendes *Dimethylanthrachinon*, aus p-Xylylphtaloylsäure dagegen ein bei 118° schmelzendes *Dimethylanthrachinon*. *Trimethylanthrachinon* vom Schmelzp. 161° wurde aus Pseudocumolphtaloylsäure beim kurzen Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure entstand dagegen in grofser

Menge eine *Dimethylanthrachinoncarbonsäure*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_2COOH$, die Schwefelsäure wirkt also in diesem Falle gleichzeitig oxydierend. Die letztere Säure besitzt den Schmelzp. 239—240°. Aus Benzylbenzoësäure bildet sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Bildung einer Verbindung $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ durch Oxydation Anthrachinon, und in gleicher Weise verhalten sich die oben beschriebenen Homologen der Benzylbenzoësäure. (Lieb. Ann. **234**. 234—41. [20. Juni.] 9. Juli. Chem. Lab. Genf.)

L. Gresly, *Über Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphtalid.* Phenylphtalid liefert mit Chloraluminium bei Gegenwart von überschüssigem Benzol (Reaktion nach Friedel und Crafts) die *Triphenylcarbonsäure*, $C_6H_4<^{CH(C_6H_5)_2}_{COOH}$, Schmelzp. 156 bis 157°, welche mit der von Baeyer aus Phtalophenon erhaltenen übereinstimmt; beim Erhitzen mit Ätzbaryt wurde bei 92° schmelzendes Triphenylmethan gebildet. Die *p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure*, $CH\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4CH_3\\ C_6H_4COOH\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von Chloraluminium und Benzol auf p-Tolylphtalid; sie schmilzt bei 154—155°, das Barytsalz krystallisiert aus Alkohol mit $2^1/_2$ Mol. Wasser. (Lieb. Ann. **234**. 241—42. Genf.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

J. v. Fodor, *Über das Vorkommen der Bakterien im Blut lebender Tiere.* Es ist eine auffallende Erscheinung beim Auftreten und bei der Verbreitung von Seuchen, daß nicht alle Individuen, Menschen und Tiere, an den Infektionskrankheiten im gleichen Maße erkranken. Man beobachtet bei Typhus, Cholera und mehreren anderen Seuchen, daß von der gesamten Menschenzahl, welche einer Infektion ausgesetzt sind, stets bloß verhältnismäßig wenige ergriffen werden, die überwiegende Mehrzahl aber der Einwirkung der Infektionsstoffe widersteht. Insbesondere sind es schwächere Konstitutionen und erschöpfte Organismen, welche dem Befallenwerden von Infektionsstoffen am meisten ausgesetzt sind.

Es ergiebt sich hieraus die wichtige hygieinische Frage, woran es wohl liegen mag, daß der eine Organismus den Infektionserregern mehr Widerstand leistet, als ein anderer. Zur Beleuchtung dieser Frage stellte Vf. Versuche an nach folgenden Richtungen:

1. Giebt es im gesunden Tierblut Organismen, namentlich Bakterien?

2. Was geschieht mit (nicht pathogenen) Bakterien, wenn sie lebendigen gesunden Tieren ins Blut geimpft werden?

Die erste Frage beantwortet Vf. auf Grund zahlreicher Versuche und deren konstantem Ergebnisse dahin, daß im Blute lebender gesunder Kaninchen Bakterien nicht enthalten sind, die in gut bereiteter und zum Züchten höchst geeigneter Peptongelatine bei 20—37° züchtbar sind.

Bezüglich der zweiten Frage fand Vf., daß Bakterien, namentlich Bact. termo, Bact. subtilis und Bact. Megaterium und deren Sporen, wenn lebenden Tieren ins Blut gebracht, resp. schon nach vier Stunden aus dem Blute verschwinden. Die Versuche lassen aber erkennen, daß die Bakterien bei gesunden, starken Kaninchen rascher und vollständiger aus dem Blute verschwinden, als bei schwachen, hungernden oder frierenden Tieren. Die ins Blut injizierten Bakterien gehen also im lebenden Tiere zu grunde, ohne daß es bisher gelungen wäre, deren Überreste im Blute aufzufinden. Die Fähigkeit lebenden Blutes, Bakterien zu töten, ist hochwichtig. Ebenso wie das lebende Blut unendliche Massen nicht pathogener Bakterien vernichtet, wird es den Organismus auch gegen pathogene Bakterien beschirmen und gewisse Mengen der letzteren unschädlich machen. Vf. spricht daher die Meinung aus, daß der Organismus gegen die Einwirkung der gewöhnlichen Alltagsbakterien, sowie in einem gewissen Maße auch gegen spezifische Infektionsstoffe durch das Blut geschützt ist. In schwächeren, erschöpften Organismen dagegen vermag das Blut die anstürmenden Bakterien nicht in dem Maße zu vernichten als im starken, gesunden Körper. (Arch. f. Hygieine **86**. 129—48; Arch. Pharm. [3.] **24**. 674—75.)

U. Gayon und **G. Dupetit**, *Über ein neues Mittel zur Verhinderung der sekundären Gärungen bei der Spiritusfabrikation.* Die Vf. teilen die Resultate mit, welche sie durch Anwendung von basisch salpetersaurem Wismut als Zusatz zu der gärenden Flüssigkeit erhalten haben. (C. r. **103**. 883—85. [8.*] November.)

U. Gayon und **E. Dubourg**, *Über die Alkoholgärung des Dextrins und der Stärke*

Die Alkoholhefen (Saccharomyces) sind ohne Einwirkung auf Dextrinlösungen und auf Stärkekleister; sie saccharifizieren diese Substanzen nicht und können sie deshalb auch nicht in Gärung versetzen. Das Gleiche gilt nach O'Sullivan für das Dextrin der Bierwürze, welches man selbst nach langer Berührung mit dem Ferment unverändert wiederfindet. Die Vff. haben eine neue Spezies von Mucor gefunden, welche als Ferment die Eigenschaft besitzt, Wasser auf Dextrin und selbst auf Stärke zu fixieren, und die durch diese Saccharifikation entstehenden Produkte zur Gärung zu bringen. Dieser Mucor vermag dagegen den Rohrzucker nicht zu invertieren und deshalb auch nicht in Alkohol zu verwandeln. (C. r. **103**. 885—87. [8.*] November.)

Quantin, *Über die Reduktion von Kupfersulfat bei der Weingärung.* Das Kupfersulfat ist die einzige Verbindung dieses Metalls, welche im Traubenmost vollkommen ungelöst bleibt. Die Ursache hiervon liegt, wie der Vf. durch Versuche zeigt, in einer Reduktion des Salzes durch die Fermente. (C. r. **103**. 888—89. [8.*] November.)

E. Duclaux, *Über die chemischen Wirkungen des Sonnenlichts.* Nachdem der Vf. die sterilisierende Wirkung des Sonnenlichtes auf Mikroben (**85**. 793) studiert, hat er eine Reihe anderer Untersuchungen unternommen, um den Mechanismus dieser Wirkung zu studieren, deren Resultat im allgemeinen darin besteht, daſs das Sonnenlicht, in einzelnen Fällen auch durch die Sonnenwärme unterstützt, seine Wirkung auf organische Substanzen in demselben Sinne äuſsert, wie die Mikroben, indem es zusammengesetzte Moleküle in einfachere Gruppen spaltet. Wasser und Kohlensäure finden sich stets unter letzteren, allein es treten auch andere auf, welche nicht vollständig verbrannt und unter den Bedingungen, unter welchen sie entstehen, relativ beständig sind. Diese treten als temporäre und definitive Reste einer groſsen Zahl verschiedener Körper auf und sind fast immer mit den entsprechenden Resten der Fermentwirkung übereinstimmend; ihre Entstehung unter so verschiedenen Einflüssen beweist, daſs sie mehr von der Stabilität ihres Moleküls, als von der Natur der belebten oder unbelebten Ursache ihrer Bildung abhängt.

Die Geschichte der solaren Verbrennung des Zuckers wird ein Beispiel hierfür liefern. Die Saccharose wird, wie man weiſs, von Mikroben nicht direkt angegriffen, ebensowenig wird sie durch Sonnenlicht zersetzt. Wird ihre neutrale oder alkalische Lösung der Insolation ausgesetzt, so bleibt sie drei Monate lang im Sommer unverändert; in schwach saurer Lösung dagegen wird sie durch das Licht leicht invertiert. Hat sich in dieser Weise Glykose gebildet, so bleibt diese, so lange die Flüssigkeit schwach sauer ist, unverändert. In alkalischer Lösung aber wird die Glykose rasch durch das Sonnenlicht zerstört. Mit festen Alkalien bilden sich vorübergehend braune Produkte, welche der Umwandlung in Ulminsubstanzen vorhergehen. Mit Ammoniak bleibt die Flüssigkeit klar und farblos. Bei Gegenwart von Luft wird Sauerstoff absorbiert, und auſser den Oxydationsprodukten, von denen die beständigsten Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure sind, findet sich als Desoxydationsprodukt gewöhnlicher Alkohol. Die Menge dieses Körpers beträgt im Mittel 3 p. c. und kann bis 5 p. c. des Zuckers steigen. Diese Menge entspricht samt der Kohlensäure etwa 10 p. c. Zucker.

Diese Spaltung des Zuckers kann, ebenso wie die Fermentgärung, auch ohne Sauerstoff eintreten; denn eine alkalische Lösung von Glykose, wenn sie im Vakuum dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, erleidet, wenn auch langsamer, dieselben Veränderungen, wie an der Luft, indem eine gewisse Menge Zucker verschwindet, und dafür Alkohol und Kohlensäure auftreten.

Diese Gärung unter dem Einfluſs der Sonne ist nicht bloſs der Glykose eigentümlich, sondern kommt auch der Laktose und den Laktaten zu. Wie endlich ein und derselbe Körper durch verschiedene Fermente in verschiedenartige Gärung versetzt werden kann, so kann dies auch unter dem Einfluſs des Sonnenlichts geschehen, je nachdem der Sauerstoff der Luft oder gewissen Salzen des Goldes, Platins, Quecksilbers oder Kupfers entlehnt wird. So giebt z. B. der milchsaure Kalk bei Gegenwart von Luft im Sonnenlicht Alkohol und Calciumacetat, bei Gegenwart von Quecksilbersalzen dagegen buttersauren Kalk. (C. r. **103**. 881—82. [8.*] November.)

C. J. Lintner, *Studien über Diastase.* In dieser Abhandlung beschreibt der Vf. seine Versuche der Isolierung und Reindarstellung der Diastase. Die Zusammensetzung weicht wesentlich von der der Eiweiſskörper ab. Dieser Umstand gewinnt noch mehr an Interesse, wenn man die Analysen anderer Fermente heranzieht, die, wenn auch unter sich differierend, Mittelwerte ergaben, die gleichfalls denen der Eiweiſskörper ferne liegen:

	C	N	H	S	
Diastase	46,66	7,35	10,42	1,12	Lintner.
Pankreasferment . .	46,57	7,17	14,95	0,95	Hüfner.
Invertin	43,9	8,4	9,5*)	0,6	Barth, *) Donath.
Emulsin	43,5	7,0	11,6	1,3	Bull.

Diese Zahlen sprechen dafür, dafs wir in den chemischen Fermenten eine besondere Klasse von Proteïnsubstanzen vor uns haben; denn zu den Proteïnsubstanzen müssen wir sie wohl rechnen, als solche charakterisieren sie sich, abgesehen von der Fermentwirkung, durch ihr ganzes chemisches und physikalisches Verhalten.

Die Diastase giebt fast alle Reaktionen der Eiweifskörper; dagegen nicht die für das Pepton so überaus charakteristische Biuretreaktion. Eine Reaktion aber giebt die Diastase, die sonst kein Proteïnkörper zeigt, in ausgezeichneter Weise, das ist die Reaktion gegen Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd; ja es will scheinen, als ob diese Reaktion in der Form, wie sie vom Vf. angestellt wird, für die Diastase charakteristisch wäre. Es wurden mit der dialysierten Diastase, der aus Luftmalz erhaltenen sechsmal gefällten, und der aus Grünmalz dargestellten und dreimal gefällten in verdünnter und konzentrierter Lösung stets mit demselben Erfolge folgende Reaktionen aufgestellt:

Mit FEHLING'scher Lösung weder direkt noch nach dem Kochen mit Salzsäure Reduktion, während Rohdiastase reduziert. Beim Kochen Trübung, resp. Ausscheidung von Flocken, ebenso auf Zusatz von Salzsäure. Der auf letzterem Wege erhaltene Niederschlag verschwindet nicht beim Verdünnen, löst sich aber in Natronlauge. Auf Zusatz von Essigsäure Niederschlag, der sich im Überschufs löst. Mit Sublimat, Bleiessig, Essigsäure und Ferrocyankalium, Niederschläge. Mit Salpetersäure und mit MILLON's Reagens Eiweifsreaktion. Trockene Diastase, mit wenig rauchender Salzsäure gelind erwärmt, giebt eine intensive Violettfärbung.

Was die Guajakreaktion betrifft, so wurde dieselbe bekanntlich zuerst von SCHÖNBEIN (1868) aufgefunden und als charakteristisch für Fermente überhaupt in Anspruch genommen. Derselbe bediente sich einer wässerigen Guajaklösung, resp. Emulsion. Bei des Vfs. Versuchen mit Diastase zeigte es sich aber, dafs die Reaktion weit empfindlicher wird, wenn man eine alkoholische Guajaklösung verwendet. Zur Bereitung der Tinktur werden ein paar Körnchen Guajakharz in einem Reagierröhrchen mit absolutem Alkohol übergossen; alsbald hat man eine Lösung von Guajakharz, die man zur Reaktion verwenden kann. Es empfiehlt sich, die Lösung jedesmal frisch zu bereiten, da dieselbe, längere Zeit aufbewahrt, ihre Empfindlichkeit verliert. Zu der Guajaklösung (nur 1 bis 2 ccm sind erforderlich) setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffhyperoxyd, entsteht hierdurch eine Trübung, so setzt man wieder soviel Alkohol zu, dafs dieselbe aufgehoben wird. In der so vorbereiteten Lösung entstand auf Zusatz eines Tropfens einer Diastaselösung (0,1 Diastase auf 200 ccm) stets eine intensive Blaufärbung, und zwar momentan. Entscheidend und charakteristisch ist die Reaktion auch nur, wenn sie innerhalb weniger Minuten deutlich auftritt. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin, Invertin gaben unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion. Die Reaktion bleibt aus, wenn die Diastaselösung kurze Zeit gekocht oder ihr Säure oder Alkali zugesetzt wurde, also unter den gleichen Bedingungen, bei denen sie auch ihre fermentativen Eigenschaften einbüfst. Mit der Guajakreaktion können die geringsten Mengen von Diastase nachgewiesen werden, so im Weichwasser von Gerste, Mais, Weizen etc. Der bei der Reaktion auftretende blaue Farbstoff ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kann durch diese Lösungsmittel der Alkohollösung leicht entzogen werden. Vielleicht verdanken, nebenbei bemerkt, gewisse Blumenfarbstoffe ähnlichen Vorgängen ihre Entstehung, wie sie bei der Guajakreaktion stattfinden.

Wenn die Diastase in ihrer Zusammensetzung von den Eiweifskörpern abweicht, so ist in ihren sonstigen Eigenschaften doch eine grofse Ähnlichkeit mit den letzteren zu konstatieren. Da die Diastase nun in gröfster Menge bei der Keimung entsteht, der Chemismus des Keimungsvorganges aber in gewisser Beziehung als ein Oxydationsprozefs zu verstehen ist, so liegt die Vermutung nahe, die schon HÜFNER für die Entstehung der Fermente überhaupt ausgesprochen hat, dafs die Diastase ein Oxydationsprodukt gewisser Proteïnstoffe darstellt. Von welchen Proteïnstoffen die Diastase herstammt, darüber vermögen wir zur Zeit noch keine Vermutung zu hegen. Dafs nicht alle Proteïnstoffe in gleicher Weise geeignet sind, Diastase zu liefern, geht schon aus der Thatsache hervor, dafs die proteïnreichsten Getreidesamen bei der Keimung nicht auch am meisten Diastase liefern. Eine vergleichende Untersuchung der Getreidearten auf ihr Vermögen hin, bei der Keimung Diastase zu liefern, könnte hierüber vielleicht Aufklärung bringen. (Journ. prakt. Chem. **34**. 378—394. München, Centralversuchsstationen.)

R. Warington, *Über die Verteilung der Nitrifikationsfermente im Boden.* Nach vorläufigen Versuchen in Rothamstedt hat sich ergeben, dafs die Nitrifikationsfermente bis zu einer Tiefe von 9″ stets und bis zu 18″ mitunter zu finden sind, dafs aber in gröfseren Tiefen, z. B. von 2—8′, unter der Oberfläche derartige Fermente niemals vorkommen. Neuere Versuche haben gezeigt, dafs man noch bis zu einer Tiefe von 6′ solche Fermente findet. (Chem. N. **54**. 228—29.)

ITY CALIFORNIA

O. Kellner, unter Mitwirkung von **S. Ishii**, **Y. Kozai**, **M. Ota** und **H. Yoshida**, *Quantitative Bestimmung einiger im Boden vorhandenen absorptiv gebundenen Basen* (Kali, Kalk und Magnesia) und Versuche, ob die Pflanze nur gelöste und absorbierte, oder auch stärker gebundene, unlöslichere Nährstoffe aufnehmen kann. (Landw. Vers.-Stat. **33**. 359—69. Tokio, Japanisches landwirtschaftliches Institut.)

O. Kellner, unter Mitwirkung von **K. Makino** und **K. Ogasawara**, *Die Zusammensetzung der Theeblätter in verschiedenen Vegetationsstadien.* (Landw. Vers.-Stat. **33**. 370—80. Tokio, Japanisches landwirtschaftliches Institut.)

Carl Oskar Müller, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Eiweifsbildung in der Pflanze.* Die Resultate dieser umfangreichen Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original zu verweisen ist, sind folgende: 1. Das durch Verdunkelung in der Pflanze angehäufte Asparagin wird unter normalen Verhältnissen im pflanzlichen Organismus verbraucht. Es ist daher nicht als ein Nebenprodukt des Stoffwechsels aufzufassen. — 2. Asparagin häuft sich in den wachsenden Organen einer Pflanze an, wenn man dieselbe nur in jenen Teilen verdunkelt. Es ist deshalb die Annahme als falsch zurückzuweisen, dafs die Assimilationsprodukte die Verarbeitung dieses Amides zu Eiweifsstoffen bedingen. — 3. Der Assimilationsprozefs als solcher, der status nascendi der Kohlehydrate, führt die Verwendung des Asparagins zur Protoplasmabildung in der Pflanze herbei. (Inaugural-Dissertation Leipzig; Landw. Vers.-Stat. **33**. 311—47.)

König, *Die Thomasschlacken in der Landwirtschaft.* Am sichersten und besten wirkt die Thomasschlacke, resp. das Phosphatmehl auf Moorböden und saueren humosen Wiesen; hier empfiehlt es sich im allgemeinen, gleichzeitig Kali in Form von Kainit anzuwenden, und zwar etwa 3 Ztr. Kainit und 4—5 Ztr. Thomasschlacke pro Morgen, die vorher mit einander vermengt werden können. Auch auf humusreichen, resp. humushaltigen leichten Sandböden in nicht zu trockener Lage und auf solchen Bodenarten, welche für eine Kalkdüngung dankbar sind, wird man mit Erfolg die Thomasschlacke verwenden können. Haben sich diese Böden auch dankbar für Kalidüngung erwiesen, so kann man wie bei Moorböden und saueren Wiesen gleichzeitig in vorstehendem Mengenverhältnis Kainit zuführen. Für sonstige Bodenarten lauten die Urteile der Landwirte über die Wirkung der Thomasschlacke sehr verschieden; hier empfehlen sich daher nur vergleichende Versuche im kleinen im Vergleich mit denjenigen Düngemitteln, welche sich bis jetzt bewährt haben.

Nach einigen Versuchen scheint die Thomasschlacke besonders günstig bei Hülsenfrüchten und auch bei Klee zu wirken, d. h. also bei denjenigen Futtergewächsen, für welche in den meisten Fällen eine gleichzeitige Stickstoffdüngung unnötig ist. Unter allen Umständen darf man von der Thomasschlacke nicht zu wenig geben; man soll 30—40 kg Phosphorsäure oder, wenn das Phosphatmehl 15—18 p. c. Phosphorsäure enthält, 4—5 Ztr. Phosphatmehl pro Morgen anwenden. Es empfiehlt sich, diese unter allen Umständen sowohl bei Wintergetreide, wie für die Frühjahrsdüngung im Herbst, resp. vor Winter unterzupflügen.

Selbstverständlich mufs bei Düngungsversuchen zu Weizen oder Roggen, zu Kartoffeln, Rüben und Hafer etc. noch Stickstoff zugedüngt werden. Giebt man den Stickstoff in Form von Ammoniaksalz, so ist zu berücksichtigen, dafs man dieses nicht mit dem Schlackenmehl mischen darf, weil sich sonst Ammoniak verflüchtigt. Man pflügt in diesem Falle das Schlackenmehl unter, streut das Ammoniaksalz (für unsere Bodenverhältnisse $^1/_2$ bis $^2/_3$ Ztr. pro Morgen) oben auf und eggt es bei der Bestellung mit unter. Will man jedoch den Stickstoff in Form von Chilisalpeter geben, so kann man beide gleichzeitig anwenden, ohne dafs Stickstoff verloren geht. Bei Wintergetreide giebt man dann am zweckmäfsigsten $^1/_4$ Ztr. Chilisalpeter im nächsten Frühjahr als Kopfdünger, und zwar Mitte April. Für Sommerfrüchte wird, wie schon gesagt, die Thomasschlacke im Herbst untergepflügt, der Chilisalpeter aber (entweder $^3/_4$ oder 1 Ztr. pro Morgen) im nächsten Frühjahr bei der Bestellung mit eingeeggt. Bei Wiesen und Weiden mufs das Schlackenmehl ebenfalls unter allen Umständen im Herbst aufgebracht werden. Handelt es sich um Düngung von nicht berieselten Wiesen, die vielleicht geeggt werden, so streut man dasselbe zweckmäfsig vor dem Eggen aus. (Landwirtschaftl. Ztg. für Westfalen und Lippe; Pol. Not. **41**. 259.)

A. Stutzer, *Vierbasisch phosphorsaures Kali.* Hilgenstock sprach sich in einem Vortrage auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf dahin aus, dafs die Phosphorsäure die Thomasschlacke nur in Form von vierbasisch phosphorsaurem Kalk enthalten könne. Der Vf. erhielt von Hilgenstock einige Schlackenstücke, welche in Hohlräumen eine grofse Anzahl vorzüglich ausgebildeter, grofser Krystalle enthalten, deren wiederholt ausgeführte chemische Untersuchung unzweifelhaft ergab, dafs die Krystalle aus vierbasisch phosphorsaurem Kalk, ($[CaO]_4P_2O_5$), bestehen.

Vf. unterläfst es, näher darauf einzugehen, in welcher Weise das vierte Molekül Calciumoxyd an die Phosphorsäure gebunden sein wird, und möchte nur nochmals die Thatsache konstatieren, dafs vierbasisch phosphorsaurer Kalk existenzfähig ist. Er ist ferner der Ansicht, dafs die Muttersubstanz, aus der die Krystalle bei langsamem Erkalten in den Hohlräumen sich ausscheiden, also die eigentliche Thomasschlacke, die Phosphorsäure ebenfalls in Form von vierbasisch phosphorsaurem Kalk enthält, und diese eigentümliche Verbindungsform die schnelle Wirkung der gemahlenen Thomasschlacke als Düngstoff bedingt. Bekanntlich hat der einbasisch phosphorsaure Kalk der Superphosphate eine sehr schnelle Wirkung, ebenfalls der zweibasisch phosphorsaure Kalk der Präzipitate, namentlich dann, wenn er nicht scharf getrocknet ist, während der in Phosphorit und anderen Mineralien enthaltene dreibasisch phosphorsaure Kalk als Düngmittel fast unwirksam ist. Man konnte nicht erklären, weshalb die Phosphorsäure der Thomasschlacke, die man als dreibasisch phosphorsauren Kalk und teilweise auch als phosphorsaures Eisen vorhanden wähnte, im stande war, ganz wesentlich wirksamer zu sein, als die Phosphorsäure der Phosphorite, und hat diese abweichende Eigenschaft nun dadurch ihre Erklärung gefunden, dafs die Phosphorsäure der Thomasschlacke in einem bisher für unglaublich gehaltenen Zustande an Kalk gebunden ist.

Es ist wahrscheinlich, dafs der vierbasisch phosphorsaure Kalk im Boden unter Annahme von Wasser in zweibasisch phosphorsauren Kalk und Kalk zersetzt wird nach folgender Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2CaO + H_2O = Ca_2H_2(PO_4)_2 + (CaO)_2$$

oder in anderer Weise geschrieben:

$$(CaO)_4P_2O_5 + H_2O = (CaO)_2H_2O.P_2O_5 + (CaO)_2.$$

Der vierbasich phosphorsaure Kalk ist eine so interessante Verbindung, dafs eine nähere Untersuchung seiner Konstitution eine dankbare Aufgabe der theoretischen Chemiker sein dürfte. (Rep. anal. Chem. **6**. 425—26.)

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und **R. Warington,** *Der Stickstoff in Form von Salpetersäure in dem Ober- und Untergrunde einiger Felder in Rothamsted.* (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England **9**. Part II; Forschungen a. d. Geb. der Agrikult.-Phys. **9**. 197—200.)

P. P. Dehérain, *Über die Bereicherung eines Grasbodens an Stickstoff.* (**86**. 152.) (Ann. Agronom. **12**. 17—24; Forsch. a. dem Geb. der Agrikult.-Phys. **9**. 202—3.)

O. Kellner und **M. Ota,** *Untersuchungen über die Bodenabsorption.* (Landw. Vers.-Stat. **33**. 349—58. Tokio. Landw. Institut.)

Stutzer und **Werner,** *Fütterungsversuch mit Diffusionsrückständen (Schnitzel) an Milchkühe in der Gutswirtschaft zu Poppelsdorf.* (Landwirtsch. Jahrbücher 1886. 381; Scheibl. N. Z. **17**. 83—91.)

Franz Lehmann, *Versuche über Zuckerfütterung an Mastschweine auf der Versuchsstation Göttingen-Weende.* Vorläufige Mitteilung. (Hannov. Landw.- u. Forstw.-Ztg. 1886. 559; Scheibl. N. Z. **17**. 72—75.)

Arthur von Werther, *Zur Zuckerfütterung.* (Ztschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. **23**. 426—452.)

F. C. Tschaplowitz, *Untersuchungen über die Wirkung der klimatischen Faktoren auf das Wachstum der Kulturpflanzen.* (Forsch. a. dem Geb. d. Agrikult.-Phys. **9**. 117 bis 145. Proskau.)

E. Schulze, E. Steiger und **E. Bosshard,** *Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Bestandteile einiger Halmfutterstoffe.* (Landw. Vers.-Stat. **33**. 89—123.)

Rjältschevsky, *Die hygieinische Bedeutung des in den Speisekonserven enthaltenen Bleies.* Nach den Untersuchungen des Vf's. enthielt das Blech der Kapseln kein Blei, wohl aber das zum Verlöten benutzte Material (59,58—69,36 p. c.). In verschiedenen Konserven fand sich fast stets eine Bleibeimischung, die zwischen 0,001—0,37 p. c. schwankte. Da somit unter Umständen recht bedeutende Mengen Blei in den Konserven enthalten sind, wird man den Konservengebrauch nur im Notfalle gestatten dürfen. (Inaug.-Diss. Petersburg 1886; D. Med.-Ztg. **7**. 922.)

Kleine Mitteilungen.

Über die Darstellung von reinem Methylalkohol aus rohem Holzgeiste, von R. Piper und M. Rotten. Um aus rohem Holzgeiste reinen Methylalkohol zu gewinnen, wird derselbe zunächst mit Kalk destilliert und auf dem Kolonnenapparate so weit gereinigt, daſs er nur noch etwa 1—2 p. c. Aceton enthält. Zur Entfernung dieses Acetongehaltes wird der Methylalkohol nun in einem mit Rückfluſskühler verbundenen Gefäſse zum Sieden erhitzt und trocknes Chlor eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe der Flüssigkeit genommen, von den gebildeten Chloracetonen abdestilliert und das Destillat nach bekannter Methode auf Aceton untersucht. Sobald kein Niederschlag von Jodoform mehr entsteht, wird mit dem Einleiten von Chlor aufgehört. Der Methylalkohol wird sodann durch fraktionierte Destillation von den gebildeten, schwer siedenden Chlorsubstitutionsprodukten des Acetons getrennt und durch Destillation über Kalk von den letzten Resten von anhängendem Chlor gereinigt.

Auf diese Weise gelingt es, einen von Aceton völlig freien Methylalkohol herzustellen; das gewonnene Chloraceton kann durch geeignete Zersetzung wieder in Aceton verwandelt werden. Dieses Verfahren der Chloreinleitung kann auch bei rohem Holzgeiste angewendet werden; nur ist hierbei längeres Einleiten erforderlich. Es werden dann aber zugleich andere Verunreinigungen durch das Chlor mit zerstört, und ist die Reinigung des Holzgeistes eine leichtere. (D. P.; Pol. Journ. **261**. 448.)

Über Holzbeizen, von Franz Berger. Das Alizarin, der früher aus der Krappwurzel, jetzt nur noch aus dem Steinkohlenteer künstlich hergestellte Farbstoff, liefert mit Metallsalzen eine Reihe gefärbter Niederschläge, welche mit dem Namen „Alizarin- oder Krapplacke“ bezeichnet werden. Diese Lacke hat Vf. in Wien auf ihre Anwendbarkeit zu Holzbeizen geprüft und gefunden, daſs sich dieselben zur Erzeugung der verschiedenartigsten Farbennüancen, vom Hochrot bis zum Schwarz, je nach der vor der Behandlung mit der Alizarinlösung angewandten Metallbeize vorzüglich eignen.

Vf's. Untersuchungen erstreckten sich auf Tannen-, Ahorn- und Eichenholz, welches derselbe mit sehr verdünnten Alizarinlösungen (aus 50 g des käuflichen 20 prozentigen Alizarins en pâte in einem Liter Wasser und tropfenweisem Ammoniakzusatze bis zum starken Vorherrschen des Geruches nach letzterem bereitet) behandelte, nachdem er die Hölzer vorher mittels eines Pinsels mit einer heiſsen Lösung des Metallsalzes bestrichen und diese trocknen gelassen hatte. Besonders schön und billig lassen sich auf diese Weise die für die Praxis wichtigen Nüancen gelbbraun bis schwarzbraun herstellen.

Die Kosten der Alizarinlösung stellen sich für das Liter, mit dem man 1,3 qm zweimal bestreichen kann, auf 30 Pf., die Preise der Metallsalze stellen sich auf 2 M 80 Pf. pro qm. Auſser den Proben mit Alizarin hat Vf. auch noch einige weitere mit rotem Blutlaugensalze ausgeführt. Auch hier werden die Hölzer zuerst mit den Lösungen der Metallsalze und dann mit einer solchen von Blutlaugensalz imprägniert. Benötigt wird hierzu eine Lösung von 50 g rotem Blutlaugensalze in einem Liter heiſsen Wassers, deren Preis sich auf 40 Pf. stellt. Die Preise der zu verwendenden Metallsalzlösungen stellen sich zwischen 8 Pf. und 1,68 M pro qm.

Schlieſslich sei hier noch zweier Schwarzbeizen Erwähnung gethan, welche Vf. dadurch erzeugt, daſs er Holz erst mit einer Lösung von 20 g Tannin in 1 l Wasser (Preis pro Liter 20 Pf.) und dann von Vanadinsäure oder vanadinsaurem Ammon bestrich.

Durch Vanadinsäure wird eine Schwarzfärbung mit einem Stich ins Grüne, durch deren Ammonsalz eine tiefschwarze Färbung auf allen Holzarten erzeugt. Letztere Beize wird sich aber nur in besonderen Ausnahmefällen verwenden lassen, da die Kosten der Lösung von vanadins. Ammon sehr beträchtliche (2,80 M pro qm) sind.

Näheres über Vf's. Untersuchungen, sowie die ausführlichen Rezepte für Alizarin-, Blutlaugensalz- und Vanadinsäurebeizen siehe in den „Mitteilungen des technolog. Gewerbemuseums des niederösterr. Gewerbevereins in Wien“, Sektion für Holzindustrie. (Bad. Gewerbeztg.; Württ. Gewerbebl. 1886. 245; Ind.-Bl. **23**. 237.)

Eine wie Celluloid harte und glänzende, aber feuersichere Substanz wird in folgender Weise erhalten. Zu einer Lösung von 200 Tln. Caseïn in 50 Tln. Salmiakgeist und 400 Tln. Wasser werden zugesetzt 240 Tle. Ätzkalk, 150 Tle. essigsaure Thonerde, 50 Tle. Alaun, 1200 Tle. Kalksulfat und als letzte Beimischung 100 Tle. Öl. Wenn die Masse nach tüchtigem Durchkneten ganz gleichmäſsig ist, passiert sie Walzen, um Blätter von gewünschter Stärke zu bilden, die dann getrocknet und in heiſse, metallene Formen gepreſst oder auch gepulvert in Formen gefüllt und einem starken Drucke ausgesetzt werden. Die geformten Gegenstände werden in ein Bad getaucht aus 100 Tln. Wasser und 10 Tln. Phosphorsäure, getrocknet, poliert und mit Schellack lackiert. (Chem.-Techn. Centr.-Anz. 1886. 521.)

Das Chrysammin als Beize, von M. G. Galland. Vf. hat die Versuche von E. Knecht in Bradford, welcher bekanntlich zuerst die Fähigkeit der Benzidinfarbstoffe, als Beize zu wirken, beobachtete, wiederholt und erweitert, indem er einerseits außer dem Chrysammin auch das Benzopurpurin und Azoblau als Beize verwandte, andererseits außer den von Knecht benutzten Farbstoffen Methylenblau, Safranin und Victoriagrün, auch andere Farbstoffe auf dem mit Benzidinfarben vorgefärbten Zeuge befestigte. Es ergab sich, dafs nur die basischen Farbstoffe sich in dieser Weise fixieren lassen, und dafs von diesen wieder das Victoriablau allein seifenechte, dunkelblaue Töne liefert, während die mit anderen Farbstoffen erhaltenen Nüancen zwar intensiv und schön, aber nicht seifenecht sind. (Bulletin de la Soc. indust. de Mulhouse 1886. 272; Chem. Ind. **9.** 253.)

Zusatz von Glycerin beim Bleichen mit Chlorkalk- und Sodalösung, von H. Wächter. Die Neuerung im Bleichverfahren besteht in einem Glycerinzusatze zur Lösung, wodurch die zu bleichenden Stoffe eine höhere Weifse erhalten und auch die Fasern des Stoffes bedeutend geschont werden sollen. Man nimmt auf 200 l Wasser (gekocht) eine Mischung von 12 kg Chlorkalk, 0,25 kg Soda und einen Zusatz von 0,5 l Glycerin; letzteres wird erst nach 12 Stunden hinzugefügt und dann die ganze Mischung nach deren Lösung einfach regelrecht umgerührt. Bei dem Bleichen mit dieser Flüssigkeit soll ein Entfernen des Chlorkalkes aus den Stoffen, wie dies bisher mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure geschieht, nicht mehr erforderlich sein, die Mischung kann mit kaltem Wasser aus den gebleichten Stoffen ausgespült werden und nachher ist nur mit warmem Wasser nachzuspülen, um jede Nachwirkung der Mischung auszuschliefsen. (D. P.; Pol. Journ. **261.** 404.)

Bleiweifsdarstellung, nach Kubel. Magnesiumacetat verwandelt Bleioxyd rasch in Bleioxydhydrat, löst dieses und giebt damit eine alkalische Lösung, aus welcher Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, gut deckendes Bleiweifs liefert. (D. P.).

Inhalt: v. Bandrowski, E., Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat 919. — Berger, F., Holzbeizen 927. — Celluloidähnliche Masse 927. — Dehérain, P. P., Bereicherung eines Grasbodens an Stickstoff 926. — Duclaux, E., Chemische Wirkung des Sonnenlichtes 928. — v. Fodor, J., Bakterien im Blute lebender Tiere 922. — Galland, M. G., Chrysammin als Beize 928. — Gayon, U., und E. Dubourg, Sekundäre Gärung bei der Spiritusfabrikation 922. — Gayon, U., und G. Dupetit, Alkoholgärung des Dextrins und der Stärke 922. — Gresly, L., Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphtalid 922; Reduktion der Homologen der Benzoylbenzoësäure 921. — Hand, A., Benzolderivate 918. — Isbert, A., Acetessigäther 918. — Kellner, O., S. Ishii, Y. Kozai, M. Ota und H. Yoshida, Bestimmung von Kali im Boden 925. — Kellner, O., K. Makino und K. Ogasawara, Zusammensetzung der Theeblätter 925. — Kellner, O., u. M. Ota, Bodenabsorption 926. — König, Thomasschlacken in d. Landw. 925. — Kubel, Bleiweifsdarst. 928. — Lawes, J. B., J. H. Gilbert u. R. Warington, Stickstoff in Form von Salpeters. auf Feldern 926. — Lehmann, F., Zuckerfütterung 926. — Lintner, C. J., Diastase 923. — E. Lippmann, E., Wasserstoffentziehung mittels Benzoylsuperoxyd 917. — Müller, C. O., Eiweifsbildung in der Pflanze 925. — O'Sullivan, Zucker der Getreide 915. — Piper, R., und M. Rotten, Darstellung von Methylalkohol 927. — Quantin, Reduktion von Kupfersulfat bei der Weingärung 723. — Rjåltschevsky, Blei in den Speisekonserven 926. — Schulze, E., E. Steiger und E. Bosshard, Halmfutterstoffe 926. — Stutzer und Werner, Fütterung mit Diffusionsrückständen 926. — Stutzer, A., Vierbasisch phosphorsaures Kali 925. — Tschaplowitz, F. C., Wachstum der Kulturpflanzen 926. — Wächter, H., Bleichen mit Chlorkalk 928. — Wallach, O., Kohlehydrate 916; Azo- und Diazoverbindungen 917. — Warington, R., Nitrifikationsfermente im Boden 924. — v. Werther, A., Zuckerfütterung 926. — Zeisel, S., Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd 914.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 19 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 51. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Dezemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1–2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

J. W. James, *Über die Derivate des Taurins.* 2. Teil. (Journ. prakt. Chem. **34.** 348—52; C.-Bl. 1886. 668.)

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Krystallform einiger neuer Tartrate.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **9.** 221—44.)

H. Trey, *Über den Einflufs einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure.* Die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffsäure wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, die der Schwefelsäure durch dieselben vermindert. Numerische Beziehungen für den Einflufs verschiedener Salze ergeben sich nicht; scheint auch eine gewisse Abhängigkeit vom Atomgewichte statt zu haben, so können doch infolge der geringen Anzahl der untersuchten Salze keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden. (Journ. prakt. Chem. **34.** 353—77. Riga. Polytechnik.)

W. Hentschel, *Über einige Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls.* Bei vorsichtigem Erwärmen von carbanilsaurem Methyl mit Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche Verbindung, die Vf. für Methylamidobenzoësulfosäure gehalten hat, von der es indessen zweifelhaft ist, ob man sie nicht als Sulfonsäure des carbanilsauren Methyls anzusprechen hat:

$CH_3O.CO.NHC_6H_5$	$CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_2OH$
Carbanils. Methyl	Sulfonsäure.

Wenn man Carbanilsäuremethyläther in dem dreifachen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten der ersten Kohlensäuregasblasen erwärmt, so erfolgt beim Eintragen in Wasser keine Ausscheidung; die klare Lösung giebt beim Versetzen mit Bromwasser (bis zu dauernder Gelbfärbung) eine weifse, krystallinische Abscheidung, welche, getrocknet, einen wechselnden, nicht scharf zu bestimmenden Schmelzpunkt (95 bis 120°) zeigt und den Eindruck eines Gemenges macht; dagegen entsteht ein durchaus einheitlicher bromhaltiger Körper, wenn man die schwefelsaure Lösung mehrere Tage lang mit überschüssigem Bromwasser stehen läfst. Die so gewonnene, aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Substanz zeigt den Schmelzpunkt 96,5°; auch die zuerst ausgeschiedenen, wechselnd schmelzenden Krystalle gehen bei mehrtägigem Verweilen in Bromwasser in die einheitliche Verbindung über und schmelzen dann bei dem gleichen Wärmegrade, wie jene. Die Analyse führt zu der Formel $C_8H_7O_2NBr_2$, unter Abscheidung des Schwefelsäurerestes sind demnach zwei Atome Brom in das carbanilsaure Methyl eingetreten.

Eine solche Verdrängung des Schwefelsäurerestes ist schon bei der Bromierung mancher anderer aromatischer Verbindungen beobachtet worden, so beim Bromieren der p-Anilinsulfonsäure, die dadurch in eine schwefelhaltige und eine schwefelfreie Verbindung zerfällt. Vergegenwärtigt man sich noch den Verlauf der oben geschilderten Bromierung, so wird man kaum einen Zweifel an der Annahme hegen, dafs auch dort ursprünglich eine schwefelhaltige Monobromverbindung entstanden war, die erst allmählich den Schwefel-

säurerest durch Brom vertauschte; höchst wahrscheinlich geht auch Sulfanilsäure bei gehörig andauerndem Stehen mit Bromwasser in einheitliches Tribromanilin über.

$$CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_2OH \qquad C_6H_4.NH_2.SO_2OH$$
$$\downarrow \qquad \downarrow$$
$$CH_3O.CO.NH.C_6H_3.Br.SO_2OH \qquad C_6H_2.Br_2.NH_2.SO_2OH$$
$$\downarrow \qquad \downarrow$$
$$CH_3O.CO.NH.C_6H_3.Br_2 \qquad C_6H_2.Br_3.NH_2.$$

Zugleich ersieht man, daſs das Vorhandensein des Kohlensäurerestes im Anilin den Eintritt eines dritten Atoms Brom verhindert (auch Acetanilid bildet ein Dibromsubstitutionsprodukt, zugleich aber eine Reihe von Nebenprodukten).

Wie alle diese Verbindungen, so wird auch dieses Dibromsubstitutionsprodukt beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerspalten, unter Kohlensäureentwicklung bildet sich schwefelsaures Dibromanilin, welches sich beim Umkrystallisieren aus Wasser zersetzt. Die durch Natronlauge gefällte Basis kann zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben werden; sie entsteht auch durch Kochen der Bromkohlensäureverbindung mit wässeriger Natronlauge und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Dibromanilins: 79,4°.

Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Dibromanilins, welchem mit groſser Wahrscheinlichkeit die Stellung $NH_2 : Br_2 = 1:2:4$ zukommt, welches auch aus dem bromierten Acetanilid hervorgeht, wird auf 79,5° angegeben. Es hat dasselbe Aussehen, wie die vorliegende Verbindung und bildet ebenso unbeständige Salze; durch mehrtägiges Kochen mit Eisessig hat C. Remmers dasselbe acetyliert; durch Übergieſsen der zerriebenen Krystalle des Dibromanilins mit Acetanhydrid wird dasselbe unter starker Wärmebildung in die bei 145,5° schmelzende Acetylverbindung übergeführt, die hieraus dargestellte Nitroverbindung schmolz bei 208°. Remmers giebt für seine Acetylverbindung einen Schmelzpunkt 146°, für die Nitroverbindung einen solchen von 209° an.

Nitroverbindung des gebromten carbanilsauren Methyls. Der Äther wird in Salpetersäure von 1,45 spez. Gewichte unter Wärmezufuhr gelöst und nitriert sich hierbei; die Nitrierung geht aber schon bei Zimmerwärme, wenn auch langsam, vor sich, indem der mit Salpetersäure übergossene Äther sich verflüssigt und nach einigen Tagen zu einem Krystallkuchen erstarrt.

Die klare, gelbe Lösung giebt in Wasser eine bräunliche Ausscheidung, die, in Alkohol gelöst, in seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 152° krystallisiert. Unter der Voraussetzung, daſs der Ausgangskörper ein dibromcarbanilsaures Methyl ist, kommt dieser Nitroverbindung die Zusammensetzung:

$$CH_3O.CO(NH)^1C_6H_2Br^2Br^4(NO_2)^6$$

zu; die Stellung der Gruppen mit Rücksicht auf das entsprechende Dibromnitranilin, welches durch Einwirkung von Alkali auf die Nitroverbindung gewonnen wird.

Es ist bemerkenswert, daſs das Nitrodibromacetanilid beim Kochen mit Kalilauge (nach Remmers) nicht in das entsprechende Anilin und in Essigsäure zerfällt, sondern daſs sich hierbei Dibromnitrophenol bildet; dieselbe Umsetzung konnte auch hier erwartet werden, indessen fällt die ursprüngliche Nitroverbindung aus der rot gefärbten, alkalischen Lösung unverändert aus, beim Kochen dieser Lösung oder beim Erhitzen des Nitrokörpers mit wässerigem Ammoniak im Rohre entsteht Dibromnitranilin, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus Alkohol in weichen, gelben Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkte 127,5°.

Remmers giebt den Schmelzpunkt des aus der Acetylverbindung und Ammoniak gewonnenen Dibromnitranilins auf 123°, Körner den der gleichen Verbindung auf 127,5° an. Diese Unterschiede erklären sich daraus, daſs dem Dibromnitranilin gewöhnlich etwas Dibromanilin beigemischt ist; man kann dasselbe entfernen, wenn man beim Destillieren mit Wasser die zuerst übergehenden Mengen beseitigt (das Dibromanilin ist beträchtlich flüchtiger).

Auch durch Salpetersäure wird der Sulfonsäurerest aus dem geschwefelten carbanilsauren Methyl verdrängt, wobei sich Nitrocarbanilid bildet.

Carbanilsaures Methyl wird in der dreifachen Menge Schwefelsäure erwärmt; nach dem Erkalten fügt man ganz allmählich eine durch Schwefelsäure verdünnte überschüssige Menge von Salpetersäure (1,45 spez. Gewicht) hinzu und bringt die erkaltete Lösung in Wasser; das ausgeschiedene, gelb gefärbte Gerinnsel krystallisiert aus heiſser, alkoholischer Lösnng in feinen, farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 189°.

Der Körper zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre in Kohlensäure und ein in Essigsäure und Alkohol leicht lösliches Dinitranilin vom Schmelzpunkte 187,5°. Dasselbe schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 188°. Die Krystalle zeigen die lebhaft gelbe Farbe und den violetten Glanz, der die Nitraniline auszeichnet. Sie zeigten einen Stickstoffgehalt von 23,60 p. c., während sich für Dinitranilin 22,95 p. c. N berechnen. Der Schmelzpunkt des unsymmetrischen m-Dinitranilins wird von den Vff. auf 175 und auf 182° angegeben, auch hier deutet der höhere Schmelzpunkt auf die Reinheit des von der Carbanilsäure abgeleiteten Körpers. Die Übereinstimmung des Dinitranilins mit der unsymmetrischen m-Verbindung zeigt sich auch durch das Verhalten desselben gegen Kalilauge. (Journ prakt. Chem. **34**. 423—27. Jena.)

Ch. Cloëz, *Untersuchungen über die Chlorderivate des Acetons.* Darstellung. Geschichte. Reaktionen. Isomere des Monochloracetons. Symmetrisches und disymmetrisches Dichloraceton; Polymere des letzteren. Oxydationsprodukte des symmetrischen Dichlorhydrins. Bemerkungen über die Konstitution der Körper von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2O$. Konstitution des symmetrischen Pseudodichloracetons. Trichloraceton, $CHCl_2$—CO—CH_2Cl. Trichloraceton, CCl_3—CO—CH_3. Gemenge der beiden Isomeren (bis jetzt unter dem Namen Trichloraceton, CCl_3—CO—CH_3, beschrieben). Tetrachloraceton, CCl_3—CO—CH_2Cl; symmetrisches Tetrachloraceton, $CHCl_2$—CO—$CHCl_2$; Pentachloraceton, CCl_3—CO—$CHCl_2$ (vergl. **33**. 492). Isomere des Pentachloracetons; Pentachlorpropylenoxyd. Perchloraceton, CCl_3—CO—CCl_3. Isomeres (Perchlorpropylenoxyd). Bromchloraceton, CH_2Cl—CO—CH_2Br. Tribrommonochloraceton, CBr_3—CO—CH_2Cl. Dichlordibromaceton; Trichlorbromaceton. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Dichloracetone. Die Formel, welche man dem Aceton heutzutage giebt, ist symmetrisch; das Symbol CH_3—CO—CH_3 zeigt, daſs die beiden Methylene in bezug auf das centrale Carbonyl identisch sind.

Gerhardt und Chancel glauben, indem sie für das Aceton die Formel des Methylaldehyds, C_2H_3O—CH_3, implicite angenommen, daſs eines der beiden Methyle mit dem Carbonyl inniger verbunden sei, als das andere. Diese beiden Formeln sind nicht identisch. Es genügt, um sich davon zu überzeugen, a priori die Chlorsubstitutionsprodukte aufzustellen, welche nach beiden Hypothesen möglich sind:

Monochloraceton.

CH_2Cl—CO—CH	CH_2Cl C_2H_3O	CH_3 C_2H_2ClO

Dichloraceton.

CH_2Cl—CO—CH_2Cl $CHCl_2$—CO—CH_3	$CHCl_2$ C_2H_3O	CH_2Cl C_2H_2ClO	CH_3 C_2HCl_2O.

Trichloraceton.

CH_2Cl—CO—$CHCl_2$ CH_3—CO—CCl_3	CCl_3 C_2H_3O	$CHCl_2$ C_2H_2ClO	CH_2Cl C_2HCl_2O	CH_3 C_2Cl_3O.

Tetrachloraceton.

$CHCl_2$—CO—$CHCl_2$ CH_2Cl—CO—CCl_3	CCl_3 C_2H_2ClO	$CHCl_2$ C_2HCl_2O	CH_2Cl C_2Cl_3O.

Pentachloraceton.

$CHCl_2$—CO—CCl_3	CCl_3 C_2HCl_2O	$CHCl_2$ C_2Cl_3O.

Perchloraceton.

CCl_3—CO—CCl_3	CCl_3 C_2Cl_3O.

Nach der ersteren Hypothese können nur neun, nach der zweiten fünfzehn existieren. Nun sind jene neun Verbindungen gegenwärtig vollkommen bekannt; niemals aber hat man einen einzigen Körper aufgefunden, welcher wirklich vom Aceton deriviert und dessen Konstitution sich von der disymmetrischen Formel ableiten läſst. Die in dieser Abhandlung beschriebenen Isomeren des symmetrischen Tetrachloracetons und des Pentachloracetons müssen in der That als Derivate des Epichlorhydrins betrachtet werden. (Ann. Chim. Phys. [6.] **9**. 145—227.)

Em. Bourquelot, *Untersuchungen über die Alkoholgärung eines Gemenges zweier Zucker.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **9**. 245—75; C.-Bl. 1885. 531. 682; 1886. 10.)

Friedrich Koch, *Experimentelle Prüfung des Holzgummi und dessen Verbreitung im Pflanzenreiche.* Darstellung des Holzgummi nach THOMSEN. Die Konzentration der Natronlauge bei der Extraktion des Holzgummi. Verhalten des Zellstoffes gegen Natronlauge. Eigenschaften des Holzgummi. Elementare Zusammensetzung desselben. Darstellung und Eigenschaften des Holzgummizuckers. (Gekrönte Preisschrift bei der medizinischen Fakultät in Dorpat; Pharm. Ztschr. für Rufsl. **25.** 619—26; 635—41; 651—57; 667—73; 683—89; 699—701.)

H. J. Hamburger, *Beiträge zur Geschichte der Hemialbumose.* Nach KÜHNE und CHITTENDEN besteht die Hemialbumose oder das Propepton, welches einen Teil des Peptons von ADAMKIEWICZ (bekannt im Handel unter dem Namen Peptonum siccum von WITTE) bildet, aus einem Gemenge von vier Verbindungen (Prot-, Deutero-, Hetero- und Dysalbumose). Nach STRAUB und HERTH dagegen ist sie ein einheitlicher Körper. Der Vf. hat eine neue Untersuchung unternommen, indem er besonders feststellen wollte, wie sich die Hemialbumose gegen einige Salzlösungen verhält mit Bezug auf das Verfahren von KÜHNE und CHITTENDEN zur Isolierung ihrer Produkte.

Die Versuche mit Ammoniumsulfat, Chlornatrium und Essigsäure lassen schliefsen, dafs sich diesen gegenüber die Hemialbumose wie ein chemischer Körper verhält, ganz so, wie z. B. das Myosin gegen Chlornatrium. Die Hemialbumose folgt den Gesetzen der Löslichkeit, welche eine Funktion des Wasservolums, der Temperatur und der Konzentration des Salzes, resp. der Säure ist. Auch existiert eine bestimmte Beziehung (für ein und dieselbe Menge Albumose) zwischen dem Volum und der Konstitution des Salzes bei konstanter Temperatur, obwohl dieselbe nicht einfacher Natur zu sein scheint.

Der Vf. vergleicht ferner Schritt für Schritt die Eigenschaften der vier Albuminosen von KÜHNE und CHITTENDEN, welche aus Hemialbumose durch Lösungen von Chlornatrium mit oder ohne Essigsäure erhalten wurden, mit den Resultaten bezüglich der Löslichkeit der Hemialbumose in diesen Flüssigkeiten, und glaubt auch hieraus schliefsen zu können, dafs diese Albuminosen nicht existieren.

So wird eine wässerige Lösung der Hemialbumose in Chlornatrium oder Ammoniumsulfat daraus mehr oder weniger durch Wasser und auch durch überschüssiges Salz gefällt, gerade wie sich z. B. das Myosin verhält; fügt man Essigsäure hinzu, so werden die Umstände noch verwickelter. Der Vf. stützt sich darauf, dafs, wenn ein Körper sich teilweise löst, nicht daraus geschlossen werden darf, dafs der sich lösende Anteil eine andere Verbindung sei, als der ungelöst gebliebene, und nach seiner Ansicht haben KÜHNE und CHITTENDEN die Gesetze der Löslichkeit nicht genügend beachtet.

Als Anhang teilt der Vf. Versuche über das Verhalten von Blutserum zu Ammoniumsulfat mit, welches letztere, wie MÉHU und HEYNSIUS gezeigt haben, daraus die Eiweifskörper fällt. (Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5.** 217—18.)

Albert Haller, *Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige substituierte Harnstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **9.** 275—83; C.-Bl. 1886. 423.)

Henri Gautier, *Über zwei neue Chlorderivate des Methylbenzoyls.* In einer früheren Arbeit (S. 534) hat der Vf. gezeigt, dafs man aus den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Methylbenzoyl nur das Monochlorderivat, C_6H_5—CO—CH_2Cl, im Zustande der Reinheit isolieren kann, dafs sich dagegen das Di- und Trichlorderivat, welche zugleich entstehen, wegen der geringen Differenz ihrer Siedepunkte nicht trennen lassen. Der Vf. hat gemeint, dafs diese beiden letzten Produkte vielleicht auf indirektem Wege durch Einwirkung von Benzol auf die Chloride des Di- und Trichloracetyls bei Gegenwart von Chloraluminium entstehen. Schon FRIEDEL und CRAFTS haben das Chlormethylbenzoyl von GRÄBE durch Einwirkung von Benzol auf Monochloracetylchlorid erhalten, ohne die gleichzeitige Bildung einer Verbindung zu beobachten, in welcher das Chlor der Gruppe CH_2Cl durch Phenyl ersetzt wäre. Es war nun interessant, zu versuchen, ob dies auch noch bei höher gechlorten Produkten der Fall ist, welche eine Gruppe $CHCl_2$ oder CCl_3 enthalten.

Trichlormethylbenzoyl. Zur Einwirkung wurden gebracht 60 g Trichloracetylchlorid und 100 g Benzol. Letzteres befand sich also im grofsen Überschusse. Die Reaktion beginnt bei der Siedetemperatur des Benzols und vollendet sich langsam durch Zusatz kleiner Mengen Aluminiumchlorid. Nach der Behandlung mit Wasser, Dekantieren und Trocknen wurde destilliert. Nachdem das überschüssige Benzol übergegangen war, setzte man die Destillation unter verändertem Drucke fort und sammelte die Fraktion 135 bis 155° (bei 25 mm Druck) besonders auf. Es bleibt zuletzt nur noch eine kleine Menge eines dicken Teeres zurück, aus welchem sich keine Substanz gewinnen liefs. Die Fraktion gab bei zweimaliger Rektifikation 20—25 g einer bei 145° siedenden Flüssigkeit

(25 mm). Diese besitzt die Zusammensetzung eines Trichlormethylbenzoyls, ist farblos, von pfefferartigem Geruche und äufserst brennendem Geschmacke; spez. Gewicht 1,427 bei 16°, Siedepunkt 249° bei gewöhnlichem Luftdrucke, 145° bei 25 mm ohne Zersetzung; erstarrt noch nicht bei —21°, die Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ist schwierig; nach 24 stündigem Sieden erhielt man Benzoësäure vom Schmelzpunkte 121°.

Der Vf. hat versucht, das Trichlormethylbenzoyl durch siedendes Wasser in Benzoylameisensäure umzuwandeln, allein nach zehnstündigem Sieden enthält das Wasser nur eine sehr geringe Menge Salzsäure, und nach noch länger fortgesetzter Einwirkung hatte sich nur Benzoësäure gebildet. Vielleicht hat sich die Benzoylameisensäure gebildet, aber infolge des fortgesetzten Siedens mit schwach saurem Wasser wieder zersetzt. Auch mit verdünnter Kalilösung wurde nur Benzoësäure erhalten.

Dichlormethylbenzoyl. Durch Einwirkung von 50 g Dichloracetylchlorid auf 100 g Benzol erhielt man etwa 20 g einer bei 143° (25 mm) siedenden Flüssigkeit. Die Chlorbestimmungen ergaben, dafs darin noch etwas Monochlorderivat enthalten war, welches man durch zweistündige Behandlung mit der 25—30 fachen Menge siedenden Wassers beseitigte. Hierdurch erhielt man eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Dichlormethylbenzoyls; sie ist farblos, riecht dem Dichlorderivat ähnlich, hat das spez. Gewicht 1,338 bei 15°, siedet bei 143° (25 mm) und bei 247—248° (gewöhnlicher Druck) mit Zersetzung.

Die Oxydation ist schwierig. Es entsteht hierbei nur Benzoësäure. Durch siedendes Wasser wird der Körper nicht angegriffen; durch eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wird nach etwa dreistündiger Behandlung Chlor abgegeben unter Bildung von Chlorkalium, und es bleibt nach dem Abdampfen des Alkohols eine Flüssigkeit, welche noch nicht genauer untersucht ist.

Bei der Darstellung dieser beiden Derivate konnte niemals die Bildung eines Körpers beobachtet werden, in welchem das Chlor ganz oder teilweise durch Phenyl ersetzt wäre.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die grofse Beständigkeit des Chlors, in der Nachbarschaft des Carbonyls. Durch stärkere Reagenzien wird die Acetongruppe angegriffen, und man gelangt zu einfacheren monosubstituierten Produkten des Benzols. (C. r. **103**. 812—14. [2.*] Nov.)

H. Giraud, *Eine physikalische Eigenschaft des α-Triphenylguanidins.* Das α-Triphenylguanidin, aus symmetrischem Diphenylsulfoharnstoff und Anilin dargestellt, besitzt eine interessante Eigenschaft, welche nur wenige Körpern zukommt; sie schmilzt bei 143° und bleibt leicht im Zustande der Überschmelzung; kühlt man sie nach dem Schmelzen rasch ab, so verdickt sie sich und geht allmählich in den festen Zustand über, ohne eine Spur von Krystallisation zu zeigen. Man kann sehr grofse Mengen in diesem Zustande erhalten, wenn man das Triphenylguanidin in engen und dünnen Röhren schmilzt und letztere in kaltes Wasser taucht, oder indem man Tropfen für Tropfen die geschmolzene Masse in eine grofse Menge Wasser giefst; man erhält auf diese Weise durchsichtige, leicht zerbrechliche Massen, welche beim Stofse in Pulver zerfallen und beim Drücken zwischen den Fingern anhaften wie Harz. Beim Abkühlen auf 60° zieht es sich zusammen und bekommt Risse, aber krystallisiert nicht. Erhitzt man es langsam, so wird es allmählich weich und dann flüssig, ohne dafs sich ein bestimmter Schmelzpunkt beobachten läfst. Hierauf geht es in einen krystallisierten Zustand über und entwickelt dabei Wärme; dieser Übergang ist bei +60° augenblicklich.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt der Übergang in den krystallisierten Zustand sehr langsam, scheint aber durch Feuchtigkeit beschleunigt zu werden. Bei der Berührung mit einer Flüssigkeit wird ein Fragment dieser Substanz opak und zerfällt zu Pulver, krystallisiert also vor dem Auflösen. Diese Umwandlung scheint um so rascher vor sich zu gehen, je gröfser die Löslichkeit des Phenylguanidins in der Flüssigkeit ist, mit Wasser ist sie sehr langsam, augenblicklich mit Äther, Chloroform etc.; bildet man aus amorphem, pulverförmigem Phenylguanidin und einigen Tropfen Äther einen Teig, so erhöht sich die Temperatur um 7—8°.

Dieser eigentümliche Zustand ist mit dem des Schwefels zu vergleichen; man kann ihn als eine Überschmelzung ansehen, wobei die Flüssigkeit so zähe wird, dafs sie sich dem festen Zustande nähert, wie das Pech und wie gewisse Balsame, welche brüchig sind und doch die Form der Gefäfse annehmen, in denen sie enthalten sind und von einem darauf lastenden schweren Körper langsam eingedrückt werden. Diese Zähigkeit widersetzt sich auch der Krystallisation, weil die Moleküle wenig beweglich sind. Erleichtert man aber die Beweglichkeit, indem man die Flüssigkeit durch Wärme etwas vermehrt, so erfolgt die Krystallisation, wobei es eigentümlich ist, zu sehen, wie eine Flüssigkeit durch Einwirkung der Wärme ohne chemische Reaktion erstarrt. (Bullet. Paris **46**. 505—506.)

K. Elbs und **F. Bauer,** *Zur Kenntnis substituierter Stilbene.* p-Dinitrostilben, $p(NO_2)C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4p(NO_2)$, dessen Bromid, $p(NO_2)C_6H_4.CHBr{-}BrHC.C_6H_4p(NO_2)$, p-Dinitrohydrobenzoinessigsäureester, $p(NO_2).C_6H_4{-}C(O.COCH_3)H{-}C(O.COCH_3){-}C_6H_4p(NO_2)$, p-Dinitrotolan, $p(NO_2).C_6H_4C{\equiv}C.C_6H_4.p(NO_2)$. (Journ. prakt. Chem. **34.** 343 bis 347. Freiburg i. B.)

K. Elbs, *Untersuchungen über die Gewinnung substituierter Stilbene aus substituierten Halogenbenzylen.* STRAKOSCH (Ber. Chem. Ges. **6.** 328) fand, dafs durch die Einwirkung von Kalilauge auf p-Nitrobenzylchlorid neben unbedeutenden Mengen nicht weiter untersuchter Produkte p-Dinitrostilben entsteht nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_4(p\text{-}NO_2).CH_2Cl + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + C_6H_4(p\text{-}NO_2).CH = CH.C_6H_4(p\text{-}NO_2).$$

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Synthese vor sich geht, gab Veranlassung zu Versuchen, inwieweit analoge Verbindungen zu dieser Umsetzung befähigt seien.

Zunächst wurden o-Nitrobenzylchlorid und p-Brombenzylbromid darauf hin untersucht. Mit der erstgenannten Verbindung gelingt die Darstellung eines o-Dinitrostilbens, die andere dagegen eignet sich nicht dazu, weil das Bromatom in der Seitenkette noch nahezu ebenso fest gebunden ist, wie das Chlor im Benzylchlorid.

Eine heifse alkoholische Lösung von p-Brombenzylbromid in wässerige Kalilauge eingegossen, scheidet völlig unverändertes Bromid aus; Zersetzung tritt erst ein, wenn man mit alkoholischer Kalilauge kocht. Um die Reaktionsprodukte kennen zu lernen, wurde p-Brombenzylbromid in einem Überschusse kalt gesättigter, alkoholischer Kalilauge gelöst und am Rückflufskühler gekocht; nach zwei Stunden war die Umsetzung vollendet; bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ein geringer hellbrauner Rückstand, während eine beträchtliche Menge eines farblosen, in Wasser untersinkenden Öles mit dem Dampfstrome überging. Das Öl wurde vom Wasser getrennt und fraktioniert destilliert; die Hauptmenge siedete bei 235—237°; von da ab erstarrte das Destillat krystallinisch, weshalb das Erwärmen unterbrochen wurde, worauf auch der Rückstand fest wurde; derselbe löste sich leicht in warmem Weingeiste und krystallisierte daraus in farblosen Nadeln, welche sich bei qualitativer Prüfung (Schmelzp. 69°) als *p-Brombenzylalkohol* erwiesen. Die Elementaranalyse des Öles ergab für dieses die Zusammensetzung des p-Brombenzoësäureäthylesters.

Die Bildung dieses Esters unter den oben besprochenen Versuchsbedingungen mufste auffallen; man hätte viel eher den p-Brombenzyläthyläther erwarten sollen; derselbe würde aber 50,2 p. c. C und 5,1 p. c. H enthalten.

Um volle Gewifsheit zu erlangen, wurde ein Teil des Esters verseift; die so gewonnene Säure schmolz bei 248° (unkorr.), während für p-Brombenzoësäure der Schmelzp. 251° angegeben ist.

Da in der chemischen Litteratur sich nichts über den p-Brombenzoësäureäthylester findet, so mögen dessen Eigenschaften kurz angeführt sein: Farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von angenehmem Geruche nach Birnen; spezifisch schwerer als Wasser; mit Wasserdampf leicht flüchtig; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Wasser leicht löslich; siedet unter einem Barometerstande von 713 mm bei 236° (unkorr.); sehr schwer verseifbar; nach fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem grofsen Überschusse von alkoholischem Kali noch nicht vollständig zersetzt.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige braune Rückstand ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich jedoch leicht in Chloroform und Nitrobenzol. Da er nicht krystallisierte, so war es bei der geringen Menge nicht möglich, ihn so weit zu reinigen, dafs eine zuverlässige Analyse gemacht werden konnte.

Die Versuche über die Einwirkung von Kali auf die substituierten Halogenbenzyle werden nicht fortgesetzt. Mit der Untersuchung des o-Dinitrostilbens dagegen ist F. BAUER zur Zeit beschäftigt. (Journ. prakt. Chem. **34.** 340—42.)

Eugen Seyfferth, *Zur Kenntnis der Picolinsäure und Nicotinsäure.* Der Vf. hat das Verhalten der Picolinsäure gegen Reduktionsmittel untersucht. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure bleibt sie bei 150—160° unverändert, und bei höherer Temperatur laufen gleichzeitig verschiedene Prozesse neben einander her, wobei sich α-Picolin und Piperidin bilden; auch wird Ammoniak abgespalten, und demnach liegt die Vermutung nahe, dafs sich Kohlenwasserstoffe bilden. Mit Zinkstaub und Eisessig tritt schon bei der Temperatur des Wasserbades Reduktion ein, wobei ebenfalls α-Picolin gebildet wird. Die Vermutung, dafs sich Hydropicolinsäure bilden würde, hatte sich nicht bestätigt.

Der Vf. hoffte deshalb, letzteres Ziel auf Umwegen zu erreichen, indem er zuerst die Darstellung von gechlorten Picolinsäuren versuchte, um aus diesen die entsprechenden Hydrosäuren zu gewinnen.

In der That erhielt er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zunächst gechlorte Picoline und führte diese dann durch Kochen mit Schwefelsäure am Rückflusskühler in gechlorte Picolinsäuren über. Hieraus wurde im Zustande der Reinheit die Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClN.COOH$, isoliert. Der Vf. stellte das Kalium-, Barium- und Strontiumsalz dar. Neben dieser Säure wurde aus dem Reaktionsprodukte noch Monochloroxypicolinsäure, $C_5H_2ClN(OH)(COOH)$, dargestellt. Beide Verbindungen sind nicht identisch mit den von Ost aus Komenaminsäure erhaltenen. Durch Reduktion der Monochlorsäure mit rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure bei 160° geht diese in Picolinsäure über, und wenn man der Jodwasserstoffsäure etwas gelben Phosphor zusetzt, so laufen gleichzeitig zwei Prozesse neben einander her, indem sich aus der entstandenen Picolinsäure α-Picolin bildet.

Der Vf. hat ferner Phosphorpentachlorid auf Nicotinsäure einwirken lassen und dabei Monochloroxynicotinsäure, $C_5H_2ClN(OH)(COOH)$, erhalten. Außerdem hatte sich noch ein Trichlorpyridin (?) $C_5H_2Cl_3N$, und Trichlornicotinsäure, $C_5H_1Cl_3N.COOH$, gebildet. (Journ. prakt. Chem. **34**. 241—63. Hannover.)

A. Ladenburg, *Synthese des Pentamethylendiamins, des Tetramethylendiamins, des Piperidins und des Pyrrolidins.* (C. r. **103**. 809—12. [2.*] Nov.)

A. Ladenburg, *Synthese des Coniins.* (C. r. **103**. 876—80. [8.*] Nov.)

O. Hesse, *Über die China bicolor.* Vf. bearbeitete größere Mengen Pitoyarinde auf Alkaloide und konstatierte die völlige Abwesenheit von Chinin, Conchinin und amorphen Alkaloiden, deren Auflösung in verdünnter Schwefelsäure blau fluoresziert, sowie von Cinchonin, überhaupt die Abwesenheit von solchen Alkaloiden, die in den echten Chinarinden angetroffen werden, dagegen war es möglich, in sehr kleiner Menge ein anderes Alkaloid zu erhalten; dasselbe ist in einer Menge von höchstens 0,1 p. c. in der fraglichen Rinde vorhanden und nahe verwandt mit den Alkaloiden der Gruppe A der Rinde von Remijia Purdieana (**84**. 935). Bei der Trennung dieser Alkaloide mittels Rhodankalium konnte eine dunkel gefärbte pechartige Masse abgeschieden werden, welche vielleicht dasselbe Alkaloid enthielt, wie die China bicolor, das man *Potoyamin* nennen könnte. Hodkinson (Pharm. J. and Transact. **15**. 217), welcher in der China bicolor Chinin fand, hat wahrscheinlich kleine Mengen einer von Remijia pedunculata abstammenden Rinde unter der untersuchten Rinde beigemengt gehabt. (Lieb. Ann. **234**. 380—84.)

O. Hesse, *Über Cinchol.* Das aus Cinchocerotin erhaltene Acetylcinchol schmilzt nicht, wie früher (**85**. 632) angegeben wurde, bei 109°, sondern in einem Versuche bei 123—124, in einem anderen bei 124°. Das Acetylchinol bildet kleine mikroskopische Prismen, während der damit identische Cholestalacetester in kleinen Blättchen krystallisiert; doch scheint diese Verschiedenheit der Form nur auf Zufälligkeiten zu beruhen. Das Cinchol nimmt bei der Behandlung mit Brom dieses Halogen auf; es bildet sich zunächst ein bei 114—115° schmelzendes, 28,6 p. c. Brom enthaltendes Derivat. Bei nochmaliger Behandlung dieser Substanz mit Brom unter den gleichen Bedingungen wurde noch etwas Brom aufgenommen; allein die Substanz zersetzte sich nur beim Verdunsten der Lösung unter Entweichen von Bromwasserstoff. Der schließlich in mattweißen Krystallaggregaten erhaltene Körper schmolz bei 110° und enthielt nur noch 11 p. c. Brom. Durch Kalilauge in alkoholischer Lösung wurde rasch sämtliches Brom abgespalten, und wurde ein gewisser Teil Cinchol unverändert wieder erhalten. Oxychinoterpen (Liebermann, Ber. Chem. Ges. **18**. 1805) in seiner ursprünglichen Form (Cholestolnadeln), wie in seiner späteren (Cholestolblättchen), ist im wesentlichen Chinol. (Lieb. Ann. **234**. 375 bis 379.)

O. Hesse, *Zur Kenntnis des Pseudomorphins.* Zunächst berichtigt Vf. die Angabe Donath's (Journ. prakt. Chem. 2. **33**. 559) bezüglich der Nomenklatur des Pseudomorphins. Das Pseudomorphin unterscheidet sich von dem Morphin durch das Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure, in der sich das erstere mit schwach rötlicher Farbe, letzteres anfangs farblos löst, die Lösung wird aber bald gelblich und dann rötlich. Enthält die Säure ganz wenig Eisenchlorid, so wird mit Morphin eine rötlich gefärbte, mit Pseudomorphin eine schön blau gefärbte Lösung erzielt. Letztere Färbung wird bald intensiv violett und schließlich braungrün. Morphin mit dem gleichen Gewichte Rohrzucker gemengt, löst sich in reiner oder eisenoxydhaltiger konzentrierter Schwefelsäure violettrot, Pseudomorphin unter gleichen Verhältnissen intensiv dunkelgrün, allmählich ins Braungrüne übergehend.

In eisenoxydhaltiger Säure löst sich das Gemenge von Pseudomorphin und Rohrzucker prächtig blau, später intensiv dunkelgrün werdend. Wendet man statt Rohrzucker Milchzucker oder Glykose an, so löst sich dann das Pseudomorphingemenge in reiner konzentrierter Schwefelsäure anfangs farblos, nach etwa einer Stunde wird diese Lösung

grünlich und nach mehreren Stunden prächtig blaugrün. Eisenoxydgehalt der Säure beschleunigt und macht die Farbenreaktion intensiver.

In derselben Weise wie Pseudomorphin verhält sich auch Diacetylpseudomorphin für sich oder mit der gleichen Menge Rohrzucker vermischt zu reiner Schwefelsäure sowohl wie zu eisenoxydhaltiger. (LIEB. Ann. **234**. 253—56.)

P. Soltsien, *Zur Kenntnis einiger Citrusöle. Oleum Citri, Oleum Bergamottae. Oleum cort. Aurantiorum dulcium.* Der Vf. hat die betreffenden Öle direkt aus Italien (Reggio in Calabrien) im Zustande unzweifelhafter Reinheit bezogen. Er beschreibt ihre Darstellung. Das Bergamottöl ist ursprünglich dunkel weingelb, nimmt aber durch Aufbewahren in Kupfergefäfsen etwas Kupfer auf und wird dadurch grün. Beim Citronenöle tritt bei gleicher Aufbewahrung eine Grünfärbung nicht ein, nur wenn es längere Zeit den Einflüssen von Licht und Luft ausgesetzt war, also auch abgesetzt hat und sauer reagiert, nimmt es, mit Kupfer in Berührung gebracht, solches mit blaugrüner Farbe auf (ebenso verhält sich Terpentinöl). Das Oleum cort. Aurantiorum dulcium *(Portugalöl. Apfelsinenöl),* nicht zu verwechseln mit dem Oleum cort. Aurantiorum der früheren Pharmacopoea, dem *Bigaradeöle* oder bitteren Pommeranzenöle, sieht weingelb aus.

Die zu untersuchende Probe enthält kein Kupfer. Sowie diese ätherischen Öle mehr Kupfer lösen, wenn sie Sauerstoff aufgenommen haben, so wirken sie andererseits um so stärker reduzierend auf Kupferbutyrat, je mehr sie frei von Sauerstoff sind. Es fand sich, dafs die von HEPPE (Chem.-techn. Centralanz. III. 371) angegebene Methode der Prüfung des Citronenöles auf einen Gehalt an Terpentinöl mittels Kupferbutyrats, beruhend auf der Fähigkeit letzteren Öles, beim Erhitzen Kupferbutyrat zu reduzieren, in der That einige eigentümliche Unterschiede zeigte, sowohl was die Reduktion als auch die Auflösung dieses Salzes betrifft, doch erschienen dieselben nicht scharf genug, um daraus Schlüsse auf Zusätze ziehen zu können. TRAUB, welcher die HEPPE'schen Versuche gleichfalls angestellt hat, und welcher fand, dafs manche Sorten Terpentinöl sich gegen Kupferbutyrat indifferent verhielten, während andere reduzierend wirkten, schlofs hieraus, dafs bisweilen in den ätherischen Ölen entstehende intermediäre Oxydationsstufen die Öle zur weiteren Aufnahme von Sauerstoff geeignet machten. Den Vf. hingegen führte das Verhalten der verschiedenen Öle dem Kupferbutyrat gegenüber zu obigem Schlusse, dafs die ätherischen Öle, welche sauerstoffhaltige Anteile enthalten, wie Bergamottöl und Citronenöl, oder Sauerstoff aufgenommen haben, wie älteres Terpentinöl, auf Kupferbutyrat nicht mehr reduzierend einwirken, sondern dafs diese Fähigkeit nur den reinen Terpenen zukomme. Versuche mit älteren und mit ganz frisch rektifizierten Terpentinölen bestätigten, dafs die stärkste Reduktion und Abscheidung von Kupferoxydul mit den letzteren eintrat, während ältere teilweise wirkungslos waren; analog verhielten sich rohes und frisch rektifiziertes Citronenöl. Letzteres reduzierte so stark, dafs man es nach der HEPPE-schen Annahme, dafs nur Terpentinöl, nicht Citronenöl, reduziert, für mindestens zur Hälfte mit Terpentinöl versetzt hätte halten müssen.

Bei Prüfung der Citronenöle und von Gemischen dieser mit Terpentinölen mittels anderer Chemikalien liefsen sich trotz vielfacher Bemühungen in dieser Hinsicht, so bezüglich des Verhaltens gegen Jod, Salpetersäure, Chlorgas und viele andere Agenzien bemerkenswerte Unterschiede nur allenfalls konstatieren, wenn eine reine Substanz mit der anderen verglichen wurde, nicht mehr aber, wenn es sich um Mischungen, besonders mit wenig Terpentinöl, handelte. Erwähnt sei, dafs bei diesen Versuchen auch die Methode der Bromierung von WALLACH berücksichtigt wurde, und dafs sich die Beobachtungen dieses Autors betreffend die Bildung von Tetrabromiden auch für die vorliegenden zweifellos reinen Öle als vollständig zutreffend erwiesen, sowie, dafs aus dem Portugalöle sich leicht das krystallinische Tetrabromid herstellen liefs, während dieses weder mit Citronenöl, noch mit Bergamottöl oder Terpentinöl unter denselben Bedingungen gelang; aus Gemischen von Portugalöl mit Terpentinöl liefsen sich auch hier krystallinische Verbindungen nicht erzielen. Aus den WALLACH'schen Angaben, soweit sie dem Vf. zu Gebote standen, war nicht ersichtlich, ob ol. cort. Aurantiorum amar. oder dulcium verwendet wurde.

Zu einigen günstigeren Resultaten gelangt man beim Vergleichen der physikalischen Eigenschaften dieser Öle.

Spezifische Gewichte bei 20° C. Amerikanisches Terpentinöl: 0,8621, 0,8632 und 0,8675.

Französisches Terpentinöl: 0,8720, 0,866 (rektif.).

Reines Citronenöl: 0,8548, 0,8541, 0,8492 (rektif.).

Bergamottöl: 0,8780, 0,8772, 0,8776, (rektif.) 0,8611.

Portugalöl: aus reifen Früchten 0,8508, aus fast reifen Früchten 0,8451, rektif. 0,8420.

Siedepunkte: Rohes amerikanisches Terpentinöl: 156—158°, rektif. 154—156°.
Citronenöl: 170—176°; das Sieden begann bei 170—173°, bei 176° blieb der Siedep. ziemlich lange konstant. Rektifiziertes Citronenöl siedet konstant bei 164,5°.
Bergamottöl: 183—183,5°, rektif. 169°.
Portugalöl: konstant bei 174°.
Der Vf. beschreibt ferner die Löslichkeit in Alkohol und das Drehungsvermögen. (Ztschr. f. Naturw. [4.] **5.** 174—82.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

G. Burkhard, *Der Zuckergehalt einiger Ölkuchen.* Im Anschluſs an Fettbestimmungen in Ölkuchen verschiedensten Materials hat Vf. diese auch noch einer Extraktion mit 80 prozentigem Alkohol unterworfen, und die erhaltenen Extrakte polarimetrisch geprüft. Es wurden auf diese Weise untersucht: Lein-, Raps-, Kokosnuſs-, Niger-, Kapock-, Palmkern- und Erdnuſskuchen. Die alkoholischen Extrakte wurden mit Bleiessig geklärt und zeigten fast alle ein optisches Drehungsvermögen, und zwar nach rechts.

Mit Ausnahme der Polarisation des Extraktes aus dem Samen der Erdnuſspflanze (Arachis hypogaea) waren dieselben nur gering, die Drehung des letzteren betrug jedoch bis zu 5° der Soleil-Ventzke'schen Skala. Auch war das Verhalten des Extraktes der Erdnuſskuchen gegen Fehling'sche Lösung verschieden von dem der übrigen Extrakte. Jene reduzierten Fehling'sche Lösung, und zwar anscheinend in gleichem Maſse vor und nach der Behandlung mit Säuren, dieser reduzierte Kupferoxyd nicht oder nur ganz wenig vor dem Kochen mit Schwefelsäure, nachher aber in reichlichem Maſse.

Während es demnach anzunehmen sein dürfte, daſs man es bei der Mehrzahl der untersuchten Ölkuchen mit einem geringen Gehalt an Glykose zu thun hat, ist dies bei dem Extrakte der Erdnuſskuchen nicht der Fall. Bei der Darstellung des Zuckers, resp. dieser polarisierenden Substanz aus dem Erdnuſskuchen in etwas gröſserer Menge und Reinheit wurde folgendermaſsen verfahren: das gröblich zerstoſsene Material wurde mit 80 prozentigem Alkohol wiederholt extrahiert; die erhaltenen Extrakte wurden entgeistet und der Rückstand zur Entfernung des Fettes mit Äther geschüttelt. Der wässerige Teil wurde verdünnt, mit Bleiessig gefällt, das fast farblose Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Neutralisation mit Ammoniak zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Sirup wurde mit 90 prozentigem Alkohol heiſs ausgezogen und mit geringen Mengen Äther versetzt, zur Krystallisation stehen gelassen, die sich auch bald einstellte. Die Ausbeute an krystallisierter Substanz war freilich nach Maſsgabe der geringen noch vorhanden gewesenen Menge des Rohmaterials eine sehr kleine und reichte eben nur hin zu einer Polarisation und zur Bestimmung des Reduktionsvermögens gegenüber Fehling'scher Lösung nach der Inversion durch Schwefelsäure. Nach diesen Ermittelungen ist es unzweifelhaft, daſs der Same der Erdnuſspflanze abweichend von den anderen untersuchten Ölsamen Rohrzucker wenigstens in überwiegender Menge enthält, den auch schon die Form der erhaltenen Krystalle vermuten lieſs. Die Menge desselben scheint nicht gering zu sein; wenn man die bei der Extraktion erhaltene Polarisation auf Rohrzucker allein bezieht, würden die Kuchen ca. 4 p. c. desselben enthalten. (Scheibler's N. Z. **17.** 206. Dr. Scheibler's Laboratorium, Berlin.)

M. Nencki, *Über das Parahämoglobin.* Das Parahämoglobin (Struve, **84.** 863; Nencki und Sieber, **85.** 90. 440) zeigt Doppelbrechung im trockenen Zustande, dagegen keine, sobald es in dem im Wasser aufgequollenen Zustande beobachtet wird. Schüttelt man es mit absolutem Ammoniak bei 0° unter Abschluſs der Luft, so löst es sich; die Lösung liefert beim Verdunsten Krystalle, welche bei Luftzutritt in Eiweiſs und Hämatin zerfallen; dieselbe Zersetzung bringt Wasser hervor. Löst man Parahämoglobin in den wässerigen Lösungen von Alkalien auf, so findet Absorption von Sauerstoff statt.

Spektroskopisch zeigt das im Wasser suspendierte Parahämoglobin die für Oxyhämoglobin charakteristischen beiden Absorptionsstreifen, welche indessen hier etwas verwaschen erscheinen. Die Lösung in absolutem Ammoniak giebt anfangs nur einen Absorptionsstreifen zwischen D und E, nach wochenlangem Stehen in verschlossener Flasche wird sie bläulich und es treten zwei Absorptionsstreifen auf, welche denjenigen des Oxyhämoglobins ähnlich, aber nach dem violetten Teil des Spektrums hin verschoben erscheinen.

Kohlenoxydhämoglobin, sowie Methämoglobin gaben kein dem Parahämoglobin ähnliches Koagulationsprodukt bei ihrer Behandlung mit Alkohol.

Vf. prüfte ferner das Verhalten des Äthyl-, Valeryl-, Salicyl-, Paroxybenzaldehyds und des Furfurols gegen Guajaktinktur, als Reagens für aktiven Sauerstoff, und fand die aufgezählten Aldehyde für wirkungslos, dagegen zeigte Zimmtaldehyd schwache, Benzaldehyd

starke Reaktion (Blaufärbung) (vgl. NENCKI, **82**. 600; RADENOWITSCH, **74**. 164). Auch die Enzyme scheinen durch die in ihrem Molekül enthaltenen Aldehydgruppen zu wirken, wobei sich zunächst unbeständige ätherartige Verbindungen bilden, welche durch Wasser in das Enzym und z. B. in einfache Kohlehydrate zersetzt werden. (Arch. exper. Pathol. **20**. 332—46.)

Hénocque, *Über Hämatoscopie, eine neue Methode der Blutanalyse mittels des Spektroskops.* Diese Methode umfaſst zwei Beobachtungen: 1. Die Bestimmung der Menge des Oxyhämoglobins im Blut mittels des sogenannten Hämatoskops oder Hämatospektroskops. 2. Bestimmung der Dauer der Reduktion des Oxyhämoglobins mittels spektroskopischer Prüfung durch den Fingernagel. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Zahlen dient zur Messung der Aktivität der Reduktion des Oxyhämoglobins, d. h. der Energie des Sauerstoffverbrauchs im Blut durch die Gewebe.

1. *Bestimmung des Oxyhämoglobins.* Das hierzu dienende Hämatoskop besteht aus zwei aufeinander gelegten Glasplatten, welche an dem einen Ende einander berühren und an dem anderen in einer Entfernung von 0,030 mm voneinander abstehen, so daſs sie einen fast kapillaren prismatischen Raum zwischen sich lassen. Einige Tropfen unverdünntes Blut, so wie man es durch einen Stich in den Finger erhält, werden zwischen die Glastafeln gebracht und bilden eine Schicht von wechselnder Dicke und Färbung. Durch eine Millimeterteilung wird die Dicke der Schicht an dem betreffenden Orte gemessen. Um das Oxyhämoglobin zu bestimmen, prüft man mittels eines Spektroskops mit gerader Durchsicht das Blut, während man das Hämatoskop seitlich verschiebt, bis man die beiden charakteristischen Banden des Oxyhämoglobins gleichmäſsig dunkel sieht, und notiert den betreffenden Punkt der Millimeterskala. Mittels einer Tabelle findet man den Prozentgehalt des Blutes an Oxyhämoglobin.

2. *Dauer der Reduktion des Oxyhämoglobins.* Beobachtet man mittels eines Spektroskops mit gerader Durchsicht das Blut durch den Fingernagel, so erkennt man damit die erste, mitunter auch die zweite charakteristische Bande des Oxyhämoglobins. Schnürt man nun das letzte Fingerglied mittels eines Fadens zusammen, so verschwinden die Banden; allmählich sieht man zuerst das Gelb in der Linie D, welche verdeckt war, wieder auftreten (Übergangspunkt), und dann verschwinden die Banden vollständig. Die Zeitdauer, welche von dem Moment der Einschnürung bis zum Verschwinden der charakteristischen Banden des Oxyhämoglobins verläuft, entspricht der Reduktionsdauer. Durch die Einschnürung wird eine gewisse Menge sauerstoffhaltiges Blut im Finger zurückgehalten, welches noch einige Zeit lang die Banden des Oxyhämoglobins zeigt; allmählich tritt das Blut seinen Sauerstoff an die Gewebe ab, wird dadurch reduziert und zeigt die Absorptionsbanden nicht mehr genügend deutlich, um durch den Nagel beobachtet werden zu können. Die Reduktionsdauer variiert zwischen 25 und 90 Sekunden; die mittlere Dauer ist für den gesunden Körper in der Regel 60 Sekunden; sie steht im Verhältnis zur Menge des Oxyhämoglobins und zur Schnelligkeit des Austausches zwischen dem Blut und den Geweben.

3. *Messung der Aktivität der Reduktion.* Die Einheit der Aktivität der Reduktion hat der Vf. in folgender Weise bestimmt. Die Versuche ergaben, daſs beim gesunden kräftigen Manne das Blut 14 p. c. Oxyhämoglobin enthält, und daſs die mittlere Reduktionsdauer 70 Sek. beträgt; demnach beträgt die Menge des in 1 Sek. reduzierten Oxyhämoglobins 0,20 p. c. Diese Menge ist die Einheit der Aktivität der Reduktion und die folgende Formel gestattet, die Aktivität zu berechnen, welche verschiedenen Reduktionsdauern und verschiedenen Oxyhämoglobinmengen entspricht.

Die Aktivität der Reduktion oder $\iota = \frac{\text{Oxyhämoglobinmenge}}{\text{Reduktionsdauer}} \times 5$. Der Vf. hat an 200 Personen mehrere 1000 Beobachtungen unter verschiedenen physiologischen Zuständen und unter dem Einfluſs von Medikamenten und therapeutischen oder giftigen Agenzien angestellt. Zur bequemen Beobachtung hat er durch den Optiker LUTZ in Paris mehrere Instrumente konstruieren lassen. Das eine ist mit einer mechanischen Vorrichtung versehen, um die seitliche Verschiebung des Hämatoskops zu bewirken, und hat auſserdem eine spektrometrische Skala, welche nach Wellenlängen eingeteilt ist, ein anderes Instrument ist mit zwei Spektroskopen versehen und gestattet die gleichzeitige Beobachtung durch zwei Personen. (C. r. **103**. 817—20. [2.*] November.)

Michel und **Henry Wagner,** *Physiologisch-chemische Untersuchungen des Auges.* (Sep.-Abdr. a. GRÄFE's Arch. f. Ophtalmolog. **22**. 155—204.)

N. Sieber, *Über die Pigmente der Chorioidea und Haare.* Aus dem Pigment des Ochsenauges wurde durch Kochen mit Salzsäure ein Pulver erhalten, welches 60,34 p. c. resp. 59,9 p. c. Kohlenstoff, 5,02 und 4,61 p. c. Wasserstoff, 10,81 p. c. Stickstoff und 2,15 p. c. Asche enthielt, in Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren wenig löslich

war und aus seiner salpetersauren Lösung durch Wasser gefällt wurde. Das Pigment aus dem Schweineauge enthielt 58,64 p. c. Kohlenstoff und 5,09 p. c. Wasserstoff.

Das Pigment schwarzer Menschenhaare enthielt 57,19 p. c. Kohlenstoff, 6,97 p. c. Wasserstoff, 2,71 p. c. Schwefel und war aschefrei. Dasselbe wurde durch Auskochen der Haare mit Alkohol und Äther, nachher mit zweiprozentiger Sodalösung, schliefslich mit Wasser und Lösen in fünfprozentiger Kalilauge und Fällen mit Essigsäure erhalten. Das Pigment wurde durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Ein Gemenge schwarzer und brauner Haare lieferte bei gleicher Behandlung ein 0,88 p. c. Asche enthaltendes Pigment mit 56,14 p. c. Kohlenstoff, 7,57 p. c. Wasserstoff, 8,5 p. c. Stickstoff und 4,10 p. c. Schwefel.

Schwarze Rofshaare ergaben ein Pigment mit 57,6 p. c. Kohlenstoff, 4,2 p. c. Wasserstoff, 11,6 p. c. Stickstoff, 2,1 Schwefel- und 24,5 p. c. Sauerstoff; diese Zahlen zeigen, dafs der Farbstoff dem Hippomelamin, resp. der Hippomelaminsäure sehr nahe steht. (Arch. experim. Pathol. **20**. 362—67.)

A. Buisine, *Über die Veränderung der Schweifswässer.* Das Kaliumcarbonat, dessen Gegenwart der Vf. in den Waschwässern der Schafwolle nachgewiesen hat (S. 761), findet sich darin, je nach dem Alter derselben, der Konzentration etc., in sehr verschiedenen Mengen. Werden die Schweifswässer sich selbst überlassen, so erleiden die darin enthaltenen Bestandteile eine fortdauernde Veränderung. Diese Wässer sind infolge ihres Gehaltes an organischen Körpern ein sehr geeignetes Medium zur Entwicklung niederer Organismen, welche als Fermente auf die Bestandteile der Wässer wirken. Die hierdurch erzeugte Gärung zeigt verschiedene Phasen, von denen zwei sehr gut charakterisiert sind. Die erste verläuft innerhalb acht Tagen und wird durch ein anaerobes Ferment bewirkt, die zweite vollendet sich innerhalb mehrerer Monate und wird durch ein Ferment bewirkt, welches energische Oxydationserscheinungen hervorruft, und indem es die organische Substanz zu Wasser und Kohlensäure verbrennt, welche letztere zum Teil als Calciumcarbonat in den Schweifswässern bleibt. Der Vf. giebt über diese successiven Veränderungen Tabellen, auf welche hiermit verwiesen sei. (Bull. Paris. **46**. 497—99.)

Wilhelm Filehne, *Über einige Wirkungen des Xanthins, des Caffeïns und mehrerer mit ihnen verwandter Körper.* Zu den Versuchen, welche an Fröschen ausgeführt wurden, dienten aufser Caffeïn und Xanthin das Theobromin, Hydroxycaffeïn, Diäthoxycaffeïn, Äthoxycaffeïn und Methoxycaffeïn, sowie Guanin, Harnsäure und Sarkin. (Arch. f. Anat. u. Physiol. physiol. Abth. 1886. 72—91.)

F. Penzoldt, *Über einige Erscheinungen am Harn nach Naphtalingebrauch.* Vf. fand nach Naphtalingebrauch im Harn kein Naphtol und Naphtalin. Dagegen findet sich β- und α-Naphtochinon vor, denn der Harn gab mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung (charakteristisch für β-Naphtochinon), und mit Alkali eine gelbe, allmählich dunkler werdende Färbung (α-Verbindung). Auch der Geruch des Destillates spricht für die Anwesenheit von α-Naphtochinon. (Arch. exper. Pathol. **21**. 34—40.)

Goliner, *Ein Beitrag zur Frage der künstlichen Ernährung der Säuglinge.* Vf. empfiehlt als Surrogat für Milch zur Ernährung von Säuglingen das KUFEKE'sche Kindermehl, welches nach einer Analyse von O. PIEPER enthalten soll:

10,13	p. c.	Feuchtigkeit	12,00	p. c.	Rohrzucker	
12,33	„	Albuminate	13,74	„	Fruchtzucker	
46,63	„	stickstofffr. Nährstoffe (Dextrin)	2,25	„	Asche mit	0,69 p. c. Phosphors.
2,92	„	Fett				1,06 „ Kali.

(Allgem. Med. Central-Ztg. **55**. 808—9.)

Tacke, *Über die Bildung von gasförmigem Stickstoff im tierischen Stoffwechsel unter dem Einflufs von Spaltpilzen.* Vor längerer Zeit vom Vf. angestellte Respirationsversuche zeigten, dafs die Versuchstiere meist eine geringe, jedoch die Fehlergrenzen übersteigende Menge von Stickstoff ausatmeten, namentlich dann, wenn im Darme der Versuchstiere lebhafte Fermentationsprozesse verliefen. Um ein bedeutendes stiegen die Mengen ausgeatmeten Stickstoffes nach der Einfuhr von Ammoniumnitrat, resp. -nitrit. Der Grund dieser Erscheinung sind jedenfalls die Gärungsvorgänge, durch welche, ähnlich wie beim Erhitzen, die eingeführten Salze zerlegt werden.

Zur Begründung dieser Ansicht hat Vf. daher eine Reihe von Fäulnisversuchen angestellt unter den verschiedensten Bedingungen in Räumen, welche durch Glas und Quecksilber vollständig geschlossen und durch Auspumpen oder Ausspülen mit Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserstoff vollständig frei von Stickstoff waren. Die entwickelten Stickstoffmengen betrugen jedoch nur 1—4 p. c. des kohlensäurefreien Gases. Anders stellten sich die Ergebnisse, wenn nitrathaltige Substanzen der Fäulnis unterworfen wurden. Ge-

schabte Rüben lieferten ein Gas mit einem Stickstoffgehalt von 28,49 p. c. Fleisch, das unter Zusatz von Nitrat faulte, Gas mit 15,69 p. c. N. neben 83,09 p. c. Wasserstoffgas. Sind auch die bei Gegenwart von Nitrat entbundenen Stickstoffmengen noch gering, so ist doch der Unterschied gegenüber den Fäulnisversuchen, die ohne Nitrat angestellt wurden, so auffallend, dafs Vf. die Fäulnis bei Gegenwart von Nitrat weiter untersuchte. Fleisch, Klee, Mehl und Gemische derselben wurden bei Luftzutritt der Fäulnis unterworfen; es liefsen sich nach einiger Zeit nur Spuren von salpetriger Säure nachweisen. Wurde dann den gärenden Gemischen Salpeter zugesetzt, so war nach kurzer Zeit Nitrit in reichlicher Menge nachweisbar. Bei nicht zu grofsem Salpeterzusatz (0,1—0,2 g) wurde von 6—10 g gärenden Materials in mehreren Tagen alle Salpetersäure reduziert. Ähnlich lieferten geschabte Runkelrüben grofse Mengen von Stickoxyd. Die Versuche stützen die Ansicht, über die Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff, besonders nach Einführung von Nitraten, zumal die Tiere auch reichlich Wasserstoff ausatmen, und machen die grofsen Stickstoffverluste bei Fäulnis erklärlich. (Tagebl. d. Naturf. Vers. zu Berlin. 1886. 290.)

V. Aducco und **U. Mosso**, *Therapeutische Anwendung des Fahlberg'schen Saccharins.* Das Studium der Wirkung des Saccharins auf die Alkoholgärung des Traubenzuckers zeigte, dafs Saccharin in der Dosis 0,16 auf 100 die Thätigkeit der Bierhefe deutlich herabsetzt. Diese Wirkung erfolgt bei 30°, wie auch bei 16° und dauert lange an. — Werden gleiche Teile Urin und 0,32 prozentige Saccharinlösung, ferner Urin und 0,32-prozentige Salicylsäurelösung und endlich Urin und destilliertes Wasser vermengt, so hat die ammoniakalische Gärung des mit Saccharin gemischten Urins bei 16—17° nach sieben Tagen noch nicht begonnen, während sie in dem Salicylsäure enthaltenden Harne bereits eingetreten und in jenem mit destilliertem Wasser weit vorgeschritten ist. Auch der Fäulnisprozefs eines Pankreasaufgusses wird durch Saccharin beträchtlich verlangsamt. — In einer Mischung gleicher Teile Milch und 0,32 prozentiger od. 0,16 prozentiger Saccharinlösung beginnt die Thätigkeit des Milchfermentes (bei 16° und bei 32°) später, als in einer Mischung gleicher Teile Milch und destillierten Wassers. In der mit Saccharin versetzten Milch trat die Milchsäuregärung früher ein, als die Caseïngerinnung. Befindet sich in einer Pepsinflüssigkeit Saccharin in der Menge von 0,16—0,32 p. c., so erleidet die Peptonisierung des koagulierten Eiweifses eine Verlangsamung, wird aber nicht aufgehalten. Bei Reduktion der Saccharinmenge bis zu 0,0064 p. c. wird die Thätigkeit des Magensaftes gar nicht beeinflufst. Die Benzoësäure hat in den gleichen Mengenverhältnissen eine dem Saccharin gleiche Wirkung, wogegen die Salicylsäure wirksamer ist. Dieselbe hatte bei Zusatz von 0,0064 p. c. die Peptonisierung des koagulierten Eiweifses verlangsamt. Das Saccharin in der Dosis von 0,16—0,32 p. c. vermag in sauerer und in neutraler Lösung die amylolytische Wirkung der Speicheldiastase zu schwächen. Wirksamer ist neutrale Saccharinlösung. Die 0,32 prozentige Salicylsäurelösung wirkt stärker, als das Saccharin in demselben Lösungsverhältnisse, während Borsäure nicht stärker wirkt, als Saccharin. Das Saccharin ist für die praktische Medizin wertvoll in den Fällen von Diabetes mellitus. Es wird weiter bei abnormen Gärungsprozessen im Magen, oder wo es sich um Desinfektion des Darmkanales handelt, sowie in vielen anderen Fällen verwertbar sein. (Gazetta della Cliniche di Torino; Chem. Ztg. 1886. 218; Ind.-Bl. **23**. 350.)

Ferdinand Hueppe, *Über die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften des Aseptols.* Das Aseptol, $C_6H_4(OH^1).(SO_2OH^2)$, ist als Desinfiziens von mehreren Seiten empfohlen (Serrant, **85**. 569, 579; Aneesens, Bull. de l'Acad. Royale de Méd. de Belgique [3] **29**. Nr. 3), jedoch geben die Arbeiten keine den jetzigen Anforderungen entsprechende Auskunft. Das Aseptol stellt im käuflichen Zustande eine sirupartige bräunliche Flüssigkeit dar, mit einem an Carbolsäure erinnernden, aber schwächeren Geruche, und ist in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol und Glycerin löslich. In Öl scheint beim Mischen zunächst auch eine Lösung einzutreten, doch scheidet sich das Aseptol beim Stehen nach einiger Zeit als bräunliche Bodenschicht wieder aus. Von den chemisch-physikalischen Eigenschaften mufs als Nachteil bezeichnet werden, dafs die wirksame Orthophenolsulfosäure bei stärkerem Erwärmen in die Parasulfosäure übergeht; die zur Verwendung gekommenen Lösungen waren deshalb derart hergestellt, dafs das sterilisierte Wasser erst nach vollständigem Abkühlen zur Bereitung der Aseptollösungen verschiedener Konzentration verwendet wurde, und dafs das Präparat selbst und seine Lösungen keiner höheren, als der Zimmertemperatur ausgesetzt waren. Ein weiterer Nachteil liegt eventuell darin, dafs das Mittel als Flüssigkeit für die Trockenverbände der modernen Chirurgie vielleicht nicht zu verwerten ist. Als grofser Vorzug gegenüber vielen anderen Desinfektions- und antiseptischen Mitteln der aromatischen Reihe erscheint seine Löslichkeit. Vor der Carbolsäure hat es den Vorzug, dafs es in den praktisch in Frage kommenden Konzentrationen, bis zu 10 p. c., auf die Haut keine ätzenden Eigenschaften

ausübt, und auch auf den Schleimhäuten noch 3 p. c., vielleicht noch höhere Konzentrationen ertragen zu werden scheinen.

Zur Prüfung des Mittels dienten zunächst die widerstandsfähigen Sporen der Milzbrandbacillen und der sogenannten Erd- und Heubacillen. Eine zehnprozentige, wässerige Lösung von Aseptol gehört nach dem Ausfall der Versuche zu den wirklichen Desinfektionsmitteln, welche bei 24stündiger Einwirkung den höchsten Anforderungen, die man an die Desinfektion stellt, gerecht werden. Von 30 Minuten langer Einwirkung aufwärts, wurden die Sporen vernichtet.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf die Prüfung der Fähigkeit des Aseptols, nicht Endsporen bildende Bakterien oder Bakterien, welche nicht im Zustande der Sporenbildung sich befinden, zu vernichten und die Entwicklungsfähigkeit aufzuheben. Eine drei- bis fünfprozentige Lösung erwies sich dabei schon von sehr entschiedener antiseptischer Wirkung, eine zehnprozentige Lösung wirkt prompt desinfizierend und zwar schon von fünfzehn Minuten ab fand keine Entwicklung mehr statt.

Lösungen in Öl, Glycerin und Alkohol zeigten keine Wirkung. Metallische Gegenstände scheinen von einer fünfprozentigen Aseptollösung nicht angegriffen zu werden, doch reichen die in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen zu einem genügenden Vergleiche mit der Carbolsäure noch nicht aus. (Berlin. Klin. Wochenschr. **23**. 609—10.)

8. Technische Chemie.

H. Y. Castner, *Neues Verfahren zur Darstellung der Alkalimetalle.* Der Vf. reduziert das Hydrat oder Carbonat eines Alkalimetalls nicht durch Kohle, sondern durch Eisencarbür, welches er durch Verkokung eines Gemenges von Eisenpulver und Teer erzeugt. Dasselbe bildet eine schwere metallische Masse, welche ungefähr 70 p. c. Eisen und 30 p. c. Kohlenstoff, entsprechend der Formel FeC_2 enthält. Die Reduktion erfolgt bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur nach der Gleichung:

$$3NaOH + FeC_2 = 3Na + Fe + CO + CO_2 + 3H.$$

Die Reduktion wird in einem gufseisernen Tiegel ausgeführt. (Chem. N. **54**. 218.)

H. Frühling, *Darstellung von künstlichem Trafs.* Man benetzt Sand oder Bruchstücke von Sandstein mit einer konzentrierten Auflösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali in der Weise, dafs 5—10 Teile der genannten Salze auf je 100 Teile Sand in Anwendung kommen, erhitzt das Gemenge zur lebhaften Rotglut und wirft das glühende Produkt in kaltes Wasser, worauf man es nach Trennung vom Wasser zu staubfeinem Pulver vermahlt. Zur Herstellung von hydraulischem Kalk wird das Pulver mit gelöschtem Kalk gemischt. (D. P.; Chem. Ind. **9**. 212.)

Fried. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntnis des Glasätzens.* (Ber. d. österr. Ges. z. Beförd. d. chem. Industrie. 1886. Nr. 5 und 6.)

Leop. Schneider, *Über die chemische Bindung des Phosphors im Roheisen.* (Österr. Ztschr. **34**. 735—38.)

Osmond, *Über die Erscheinungen beim Erhitzen und Abkühlen des Gufsstahles.* (C. r. **103**. 743—46. [26.*] Oktober.)

Theodor Salzer, *Über Aschenbestimmung mittels des Leidenfrost'schen Tropfens.* Das von E. Bohlig (S. 748) mitgeteilte Verfahren kann mit Vorteil auch auf die Aschenbestimmung solcher festen organischen Körper ausgedehnt werden, welche vor der Zersetzung oder Verflüchtigung schmelzen; der Nachteil von Bohlig's Verfahren, dafs es ziemlich viel Zeit beansprucht, fällt hier weg. Man bringt also z. B. je nach der einzuäschernden Menge auf einmal oder nach und nach Kleesäure in ein schwach glühendes Platinschälchen: die Säure verwandelt sich sofort in einen rollenden Tropfen, welcher rasch verdampft und die etwa darin enthaltenen nicht flüchtigen Stoffe in Form eines lose daliegenden Kügelchens zurückläfst. Da die Tropfen von Luftsauerstoff stets ganz umgeben sind, ist die Verbrennung eine sehr vollständige, und es läfst sich die Bildung jener teilweise oxydierten Stoffe vermeiden, welche so sehr belästigen, wenn man die Versuche nicht in einem mit Abzug versehenen Raume vornehmen kann. Der Tropfen behält seine Gestalt und seine rollende Bewegung bei, selbst wenn sich die entweichenden Gase, wie z. B. bei Bernsteinsäure, entzünden. Spratzen, welches eintreten kann, wenn der betreffende Körper in das allzuheifse Schälchen geworfen wird, ist nach einiger Erfahrung leicht zu verhüten. (Pharm. C.-H. **27**. 595.)

Dujardin-Beaumetz, *Darstellung des Galazyms.* Das Galazym ist eine Art gegorener Milch, ähnlich wie Kumys und Kefir. Während beim Kefir die Gärung durch ein oder mehrere in den Kefirkörnern enthaltenen Pilze hervorgerufen wird, stellt man das Galazym durch Gärung der Milch mittels Hefe dar; man setzt der Milch zu diesem Zwecke eine gewisse Menge Saccharose zu, nämlich 10 g auf 1 l Milch, und versetzt dann mit 4 g Oberhefe. Zucker und Hefe werden mit etwas Wasser angerührt und mit der Milch gemischt. Die Flüssigkeit wird dann in zugebundenen Flaschen an einen kühlen Ort gestellt. Unter diesen Bedingungen erhält man ein Getränk, welches 1—2 p. c. Alkohol enthält. (Repert. de Pharm.; Journ. Pharm. Chim. [5] **14.** 317).

P. Lukianoff, *Versuchsbeiträge zur Theorie der Türkischrotfärberei.* (Pol. Journ. **262.** 36—44.)

P. F. Reinsch, *Gerbverfahren mittels alkalischen Steinkohlenextraktes (Pyrofuscin).* (Pol. Journ. **262.** 79—83.)

Kleine Mitteilungen.

Gesättigte Salzlösungen für das Wasserbad. Mit den folgenden Salzlösungen erhält man die beistehenden Siedetemperaturen:

Natriumsulfat	100,5°	Natriumchlorid	106°
Bleiacetat	101,5°	Ammoniumchlorid . . .	112°
Kupfersulfat	102°	Kaliumnitrat	117°
Kaliumchlorid	103°	Natriumnitrat	117°
Alaun	104°	Natriumacetat	122°
Borax	105°	Calciumchlorid	142°
Magnesiumsulfat . . .	105°	Zinkchlorid	160°

(Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 365—66.)

Darstellung eines grünen Farbstoffes durch Nitrieren des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes, von Rich. Jul. Petri. 10 g Phenol werden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 40 g Nitrosylschwefelsäure (bereitet durch Auflösen von 5 g Natriumnitrit in 100 g kalter konzentrierter Schwefelsäure) langsam unter Umschütteln zugesetzt, so dafs die Temperatur nicht über 50° C. steigt. Das erhaltene dunkelblaue Gemenge wird nach dem Abkühlen in $1^1/_2$ l Wasser gegossen. Der ausgefällte rotbraune Farbstoff wird abfiltriert, durch Absaugen möglichst von Schwefelsäure befreit und dann in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen. Unter Entweichung roter Dämpfe entsteht eine rotbraune Lösung. Diese Lösung wird in viel Wasser eingegossen. Der neue Farbstoff fällt in voluminösen, grünen Flocken aus. Dieselben werden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene grüne Produkt ist in Alkohol, Äther und Wasser löslich und in diesen Lösungen für Färbereizwecke direkt verwendbar. (D. P.).

Entfernung von Eisen und Mangan aus Alkaliphosphaten, von Baron Freih. M. v. Maltzan. Die eisenhaltigen, schweflig- oder salzsauren Lösungen der Alkaliphosphate werden entweder eingedampft und in überhitztem Wasserdampfe, resp. unter gleichzeitigem Zutritte von Luft geglüht, worauf die Schmelze ausgelaugt wird; oder das Eindampfen wird nur so weit getrieben, bis das Eisen- etc. Phosphat unlöslich geworden ist, worauf die filtrierte Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand in überhitztem Wasserdampfe, event. unter Luftzutritt, geglüht wird. Das erhaltene Produkt wird entweder in Wasser gelöst und die ausgeschiedenen Eisen- etc. Phosphate werden damit zersetzt, oder sie werden mit demselben zusammengeschmolzen, wobei ebenfalls wieder Wasserdampf und Luft mitwirken können. (D. P.).

Praktische Erfahrungen über die Entfuselung des Spiritus. Der wie gewöhnlich auf 50° Tralles verdünnte Spiritus wird in dem Reservoir, in welchem die Verdünnung vorgenommen wird, mittels einer Heizvorrichtung bis nahe an den Siedepunkt erhitzt. Mit dem Reservoir ist ein Rückflufskühler verbunden, in welchem die sich etwa verflüchtigenden Spiritusteile kondensieren, um wieder in das Mischreservoir zurückzufliefsen. Aus diesem Mischreservoir pumpt eine Spirituspumpe den Spiritus in ein hochgestelltes Druckreservoir, und aus diesem fliefst es weiter der Filtration zu. Aber ebensowenig wie die Kohle imstande ist, starkem Spiritus das Fuselöl zu entziehen, vermag sie, es heifsem Spiritus zu entziehen; deshalb ist es notwendig, den entlüfteten Spiritus, bevor er in die Filter hineinfliefst, wieder abzukühlen. Dazu dient irgend eine Kühlvorrichtung, am besten ein Maischkühler. Während nun das Druckreservoir

sich nach der Filtration entleert, muſs, um ein Ausflieſsen zu ermöglichen, Luft eintreten können. Auf die Länge der Zeit würde daher der Spiritus wieder einen Teil der Luft, von der man ihn mühsam befreit hat, aufnehmen. Um das zu vermeiden, ist Sorge getragen, daſs der Spiritus stets mit einer Schicht Kohlensäure bedeckt ist. Man bringt die Kohlensäure dadurch in die Höhe, daſs die Spirituspumpe an einer geeigneten Stelle, und zwar zweckmäſsig zwischen dem Pumpencylinder und dem Saugwindkessel, durch ein enges Rohr die Kohlensäure schlürft. Zwischen dem Pumpencylinder und dem Druckwindkessel findet alsdann eine Absorption der Kohlensäure in der in Bewegung befindlichen Flüssigkeit statt, und in dem Maſse, als der Druck nachläſst, während der Spiritus sich nach oben bewegt, wird die aufgelöste Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Sie ergieſst sich mit dem Spiritus von unten her in das schon erwähnte Druckreservoir und bleibt über dem Spiritus als schwere Schicht liegen. Was nun die Herstellung der Kohle anbelangt, so wird selbe in einem Dampfstrome von $1^1/_2$—2 Atmosphären Spannung $1^1/_2$—2 Stunden lang erhitzt. Der bei diesem Vorgange abgehende Dampf wird zum Abdestillieren der erschöpften, nicht mehr absorptionsfähigen Kohle benutzt. Die Füllung der Filter erfolgt ebenfalls unter Luftabschluſs. Bekanntlich sind die Filter so eingerichtet, daſs alle Eingänge sich unten, alle Ausgänge sich oben befinden. Nachdem der Dampf $1^1/_2$—2 Stunden durch das Filter gegangen ist, schlieſst man zunächst den Dampfzuführungshahn oder das Ventil unterhalb des Filters, alsdann, nachdem der Druck im Filter auf ein Minimum herabgesunken ist, das Dampfablaſsventil und läſst nunmehr das Filter einige Zeit stehen. Nach Verlauf einiger weiterer Stunden hat sich der im Filter befindliche Dampf niedergeschlagen, es entsteht eine Luftleere, und nun braucht man nur das Spirituszufluſsventil unterhalb des Filters zu öffnen, um sofort zu bewirken, daſs der Spiritus in das Vakuum hineinströmt. Der Spiritus muſs dann, wenn die Entlüftung vollständig war, das Filter bis unter den Spiritusausgangshahn anfüllen. Öffnet man nun den Spiritusausgang, so beginnt die Filtration, und es resultiert ein Branntwein, welcher nur noch Spuren von Aldehyd enthält. (Rundschau, Prag; Ind.-Bl. **23.** 277.)

Behandlung der Leclanchéelemente, von F. v. Becker. Wie bekannt, besteht das Leclanchéelement aus Zink, Kohle und Braunstein, erregt durch eine gesättigte Salmiaklösung, und sind die inneren Einrichtungen dieser Elemente in verschiedenster Weise getroffen. Die zumeist bei den österreichischen Staatsbahnen zur Glockensignalisierung verwendeten Elemente dieses Systems haben folgende Anordnung: In einem rechteckigen, 17 cm hohen Glasgefäſse steht ein Thoncylinder, gegenüber welchem eine Kohlenplatte eingesenkt wird. In dem Thoncylinder befindet sich der Zinkstab; der Raum zwischen Thoncylinder, Kohle und den Glaswänden wird dicht mit Braunsteinstückchen ausgefüllt. Die Erregung geschieht mit gesättigter Salmiaklösung.

Um diese Elemente jahrelang in Thätigkeit erhalten zu können, muſs denselben eine gewisse Aufmerksamkeit zugewendet werden, und ist das Hauptaugenmerk auf die successive Nachfüllung zu richten, vorausgesetzt, daſs das Element aus dem vorzüglichsten Material zusammengestellt wurde. Die Konzentration der Salmiaklösung im Elemente soll nie eine gewisse Grenze überschreiten. Dieselbe nimmt durch Verdunsten des Wassers fortwährend zu, was bei ungenügender Aufsicht zur Bildung von Salmiakkrystallen an der Zinkelektrode führt, wobei der innere Widerstand des Elementes bedeutend erhöht wird. Die Bereitung der Salmiaklösung soll in einem eigenen Gefäſse mit abgekochtem und sodann wieder erkaltetem, sehr weichem Wasser oder Regenwasser geschehen, um jedem einzelnen Elemente eine gleichmäſsig konzentrierte Lösung zuführen zu können. Die Beschickung mit krystallisiertem Salmiak ist verwerflich, indem dieselbe nie gleichmäſsig geschieht, wodurch dem einen Elemente mehr, dem andern weniger zugeführt wird, und sich im ersteren Falle die Salmiakkrystalle zu Boden senken, nicht lösen und die Thonzelle mit dem Zinkstab so verkitten, daſs eine Trennung beider Teile ohne Schaden unmöglich ist. Das Nachfüllen der Salmiaklösung muſs bei starker Inanspruchnahme der Elemente alle 2—3 Monate vorgenommen werden, und ist hierbei die Vorsicht zu gebrauchen, die oberen Teile des Elementes, wie Klemme und Kohle, nicht mit der Lösung zu benetzen, um das Oxydieren der Metallbestandteile zu verhüten.

Sollte das Element nach einer Funktionsdauer von drei Jahren bedeutend an Stromstärke einbüſsen oder unverläſslich werden, so bedingt dies nicht dessen Zerlegung und Neuinstandsetzung, sondern es genügt, das Element zu entleeren und mit reinem Wasser durch kräftiges Schütteln zu reinigen, welche Manipulation so lange fortzusetzen ist, bis nur mehr reines Wasser vom Elemente abflieſst. Der Zinkstab ist abzuschaben oder, wenn nötig, durch einen neuen zu ersetzen.

Die Erhaltungskosten der Leclanchéelemente gegenüber jenen der konstanten Kupfer-Zinkelemente sind minimal zu nennen, indem ein Leclanchéelement bei aufmerksamer Behandlung einen Betrag von kaum $^1/_2$ Mark pro Jahr beansprucht, während konstante Zink-Kupferelemente bei rationellster Behandlung kaum mit 3 Mark zu erhalten sind. Allen denen, welche mit Leclanchéelementen zu thun haben, ist die sorgsamste Pflege derselben anzuempfehlen; der Lohn dafür ist durch die Dauerhaftigkeit und Verläſslichkeit der Elemente gesichert. (Ztschr. f. Elektrotechnik; Pol. Notizbl. **41.** 250—51.)

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe. D. P. a. Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Das Verfahren gestattet ausgehend von im Pyridinkerne methylierten Chinolinkörpern, wie z. B. Chinaldin, Lepidin u. a., Aldehyde der Chinolinreihe zu gewinnen. Zu diesem Zwecke bringt man die erwähnten Körper mit Chloral, Bromal oder ähnlichen Stoffen zusammen. Die Methylgruppe spaltet mit dem Aldehydsauerstoff Wasser ab, und man erhält Kondensationsprodukte von dem allgemeinen Typus $R—CH=CH—CCl_3$. Diese Kondensationsprodukte oder die daraus durch Behandlung mit Alkalien etc. hervorgehenden Säuren von der Formel $R—CH=CH—CO_2H$ werden bei Einwirkung von geeigneten Oxydationsmitteln in die entsprechenden Aldehyde $R—CHO$ übergeführt.

Ein vom Chinaldin sich ableitender Aldehyd, der α-Chinolylaldehyd, $C_9H_6N—COH$, kann z. B. auf folgende Weise erhalten werden:

Chinaldin wird mit überschüssigem Chloral auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die beiden Körper unter Wasserabspaltung vereinigen, welche durch Zusatz von Chlorzink beschleunigt werden kann. Das Produkt entspricht der Formel $C_9H_6N—CH = CH—CCl_3 + H_2O$ und bildet weifse, bei 148° schmelzende Nadeln. Man kann zwar daraus durch Oxydation etwas α-Chinolylaldehyd, $C_9H_6N—CHO$ gewinnen; besser aber ist es, zunächst durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und nachheriges Versetzen mit einer Mineralsäure die α-Chinolylakrylsäure, $C_9H_6N—CH = CH—CO_2H + H_2O$, darzustellen. Diese Chinolylakrylsäure wird am besten mit Permanganat oxydiert unter Zusatz von Benzol, das den gebildeten Aldehyd aufnimmt und der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht. Beim Abdestillieren des Benzols hinterbleibt der α-Chinolylaldehyd, welcher in weifsen Nadeln krystallisiert. Durch Kondensation dieser sehr reaktionsfähigen Aldehyde mit anderen Chinolinderivaten können Körper gewonnen werden, welche antipyretische Eigenschaften besitzen. (Pol. J. **262.** 48.)

Inhalt: Aducco, V., und U. Mosso, Therapeut. Anwendung des Fahlberg'schen Saccharins 940. — v. Becker, F., Behandl. der Leclanchéelemente 943. — Bourquelot, Em., Alkoholgärung eines Gemenges zweier Zucker 931. — Buisine, A., Veränderung der Schweifswässer 939. — Burkhard, G., Zuckergehalt einiger Ölkuchen 937. — Castner, H. Y., Darst. der Alkalimetalle 941. — Cloëz, Ch., Chlorderivate des Acetons 931. — Dujardin-Beaumetz, Darst. des Galazyms 942. — Elbs, K., Gewinnung substit. Stilbene 934. — Elbs, K., und F. Bauer, Substit. Stilbene 934. — Entfuselung des Spiritus 942. — Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning, Darst. von Aldehyden der Chinolinreihe 944. — Filehne, W., Wirk. des Xanthins, Caffeïns und verwandter Körper 939. — Frühling, H., Darst. v. künstl. Trass. 941. — Gautier, H., Chlorderivate des Methylbenzoyls 932. — Gesättigte Salzlösungen für das Wasserbad 942. — Giraud, H., Physikal. Eigensch. des α-Triphenylguanidins 933. — Gollner, Künstl. Ernähr. der Säuglinge 939. — Haller, A., Einw. von alkohol. Kali auf Harnstoff 932. — Hamburger, H. J., Geschichte d. Hemialbumose 932. — Hentschel, W., Abkömml. d. carbanils. Methyls 93. — Hesse, O., China bicolor 935; Cinchol 935; Pseudomorphin 935. — Hénocque, Hämatoscopie 938. — Hueppe, F., Aseptol 940. — James, J. W., Derivate d. Taurins 929. — Koch, Fr., Holzgummi 932. — Ladenburg, A., Synthese des Pentamethylendiamins etc. 935; Synthese des Conicins 935. — Lukjanoff, P., Theorie der Türkischrotfärberei 942. — v. Maltzan, Baron, Freih. M., Entfernung von Eisen und Mangan aus Alkaliphosphaten 942. — Michel, und H. Wagner, Physiol.-chem. Unters. d. Auges 938. — Nencki, M., Parahämoglobin 937. — Osmond, Erhitzen und Abkühlen d. Gufsstahles 941. — Penzoldt, F., Harn, nach Naphtalingebrauch 939. — Petri, R. J., Darst. eines grünen Farbstoffes 942. — Reinitzer, Fr., Glasätzen 941. — Reinsch, P. F., Gerbverfahren 942. — Salzer, Th., Aschenbestandt. mittels des Leidenfrost'schen Tropfens 941. — Schneider, L., Chem. Bindung des Phosphors im Roheisen 941. — Seyfferth, E., Picolinsäure u. Nicotinsäure 934. — Sieber, N., Pigmente der Chorioidea und der Haare 938. — Soltsien, P., Citrusöle 936. — Tacke, Bild. von gasförm. Stickstoff im tier. Stoffwechsel unter dem Einfl. von Spaltpilzen 939. — Trey, H., Katalyse d. Methylacetats 929. — Wyrouboff, G., Tartrate 929.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstrafse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 20 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 52. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Dezemb. 1886.

Wöchentlich eine Nummer von 1—2 Bogen. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XVII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

O. Kellner, unter Mitwirkung von **S. Kakizaki, M. Matsuoka** und **T. Yoshii**, *Chemische Untersuchungen über die Ernährung und Entwickelung des Seidenspinners (Bombyx Mori.)* (Landw. Vers.-Stat. **33**. 381—92. Tokio, Japanisches landw. Institut.)

H. Tappeiner, *Zur Kenntnis der Hippursäurebildung.* E. und H. SALKOWSKI (**85**. 570) fanden unter den Produkten der Eiweifsfäulnis die Phenylpropionsäure, welche als die Quelle der Hippursäure im Harn erkannt wurde. Auch im Panseninhalte eines mit Heu gefütterten Rindes wurde die Phenylpropionsäure aufgefunden. Die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmilzt bei 47—48°. Es ist nicht entschieden worden, ob die Säure bereits im Heu präformiert vorhanden ist. (Ztschr. f. Biol. **2**. 236—40.)

R. v. Jaksch, *Über physiologische und pathologische Lipacidurie.* Nach einem Vortrage, gehalten in der Sektion für interne Medizin auf der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Strafsburg (Sept. 1885). (Ztschr. physiol. Chem. **10**. 536—60; C.-Bl. 1885. 905.)

M. Nencki, *Über die Spaltung der Säureester der Fettreihe und der aromatischen Verbindungen im Organismus und durch das Pankreas* (nach Versuchen von BLANK u. ANNA PANOFF). Einem Hunde, in dessen Harn bei Fleischfütterung nur Spuren von Hippursäure vorhanden waren, wurden 5 g Tribenzoicin gegeben. (Letzteres wurde durch Erhitzen von 40 Tln. Benzoësäure mit 9 Tln. Glycerin im offenen Kolben dargestellt. Das 220° erreichende Gemisch versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser und schüttelt es mit Äther aus. Letzterer nimmt das Mono- und Dibenzoicin auf, welche mit Benzoësäure auf 240° drei Stunden lang erhitzt werden. Man löst das Gemenge in Äther, schüttelt mit Sodalösung die ätherische Lösung und krystallisiert den Rückstand der letzteren aus heifsem Alkohol um.) Der Harn des Hundes, welcher während 24 Stunden gelassen wurde, ergab 4,102 g Hippursäure (mehr als 60 p. c. des verwandten Tribenzoicins). Bei einem zweiten Versuche wurden aus dem Harn neben 0,51 g Benzoësäure 2,99 g Hippursäure isoliert. Ein Mensch, welcher 5 g Tribenzoicin zu sich nahm, schied in dem in den nächsten fünfzehn Stunden gelassenen Harn 97 p. c. der entsprechenden Hippursäuremenge aus.

Ein Verdauungsversuch mit Rindspankreas ergab, dafs ca. 60 p. c. der Benzoësäure aus dem Tribenzoicin abgespalten wurden; Ochsengalle schien das ganze Tribenzoicin zersetzt zu haben.

Von Hammelfett, welches mit Pankreas zusammengebracht wurde, wurden 20,7 und 20,4 p. c. zersetzt, durch Galle 62,5 und 49,5 p. c. Auf Hammelfett, welches keinen Zusatz eines Fermentes erhalten hatte, fand eine reichliche Entwicklung von Mikroorganismen statt, und waren vom Fette 18,4 und 21,1 p. c. zersetzt gefunden worden.

Die Pankreaswirkung auf das Fett findet in alkalischer als auch saurer Lösung statt. Das von SCHMIEDEBERG (**82**. 599) aus Schweineniere dargestellte Histozym, als auch ein

von [illegible] dargestellten Präparat (Bd. 29. 412) wirkten auf Tribenzoicin nicht ein. [illegible] [illegible] Natron wurde davon nur sehr wenig beeinflufst; dagegen von Pankreas [illegible] Trypsin. Bernsteinsäurephenoläther, $C_4H_4O_4(C_6H_5)_2$, wird im Organismus zersetzt [illegible] Kaninchen [illegible] nach der Einnahme von 0,75 g des Äthers reichliche Mengen von Phe[illegible] durch den Harn aus; Pankreas zersetzt den Äther sehr leicht. Phenolbenzoësäure[illegible] [illegible] in einer Menge von 5 g einem Menschen beigebracht wurde, wurde im Har[illegible] [illegible] und Phenol wieder gewonnen; der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn [illegible] [illegible] Säure und 1,197 g Phenol. Resorcinsalicylsäureester, [illegible] [illegible] im Organismus keine Zersetzung, wie dies auch von P. [illegible] [illegible] Ärzte 1883) für Salicylphenolketon und für Salicylsäure[illegible] [illegible] zum Teil im menschlichen Organismus zerlegt wird, beobacht[illegible] [illegible] Path. u. 20. 367–84.)

[illegible] *Zur Kenntnis der Caseïnpeptone.* Seitdem feststeht, dafs [illegible] [illegible] Formen außer dem Pepton noch andere Körper (Propepton[illegible]) [illegible] ist eine Untersuchung der Produkte, die bei der Einwirkung [illegible] [illegible] nicht ausgeführt. Die vorliegende Arbeit wurde unter[illegible] [illegible] Als Material diente das Caseïn, einmal, weil [illegible] [illegible] war, dann auch, da gerade diesem Albuminat [illegible] [illegible] Interesse entgegengebracht wird. Das benutzte Präparat wurde teils [illegible] aus Milch dargestellt, teils als Caseïn pur. [illegible] [illegible] das vor kurzem in den Handel gebrachte WEI[illegible] [illegible] geeignet. Die Isolierung der einzelnen Ve[rdauungsprodukte] [illegible] einer Methode, wie sie von HOPPE-SEYLER (Phys. [illegible] [illegible] angegeben ist. Sie besteht darin, die verdaute Flüssig[keit] [illegible] zu neutralisieren, das Filtrat durch Steinsalz zu fällen, wieder zu [illegible] mit starker Salzsäure zu versetzen und schliefslich die von dem entstandenen Niederschlage befreite Lösung durch Phosphorwolframsäure auszufällen. Den durch Steinsalz erzeugten Niederschlag bezeichnet der Vf. als I. *Propepton*, den durch Steinsalz und Salzsäure hervorgerufenen als II. *Propepton*, den erst durch Phosphorwolframsäure entstehenden als *Pepton*.

Die Untersuchung dieser Verdauungsprodukte der genannten Caseïne ergab, dafs das I. Propepton im höchsten Grade die Eigenschaft besitzt, das II. mitzureifsen; es ist deshalb sehr schwer, ja wohl unmöglich, ersteres ganz rein zu bekommen, wenigstens gelang es nicht, trotz sechsmaligen Auskochens aus großen Mengen Wasser, die Beimengung völlig [illegible] fortzuschaffen. Dafs dieser erst mit Salzsäure fällbare Körper in der That II. Propepton ist und nicht, wie es KÜHNE und CHITTENDEN (Ztschr. f. Biolog. 1884. [illegible]) [illegible] Fibrin gefunden haben, ebenfalls aus I. Propepton besteht, wird durch die An[alyse] und das ganze Verhalten bewiesen. Aus dieser Beimengung erklärt sich auch die [illegible] in dem C-Gehalte der beiden I. Peptone.

Das I. Propepton, d. h. die Gesamtmenge der durch Kochsalz aus der neutralisierten [Verdauu]ngslösung ausfallenden Substanz nach Abscheidung der mitgerissenen Teile des [II. Pro]peptons ist kein einheitlicher Körper. KÜHNE und CHITTENDEN (a. a. O.) unter[scheid]en in dem Niederschlage, den Kochsalz in der neutralisierten Verdauungslösung des [illegible] hervorruft, drei verschiedene Körper (*Prot-*, *Hetero-* und *Dysalbumose*), auch das [illegible] aus dem Caseïn muſs man als ein Gemenge ansehen; es ist zu unterscheiden: [illegible] dem Versuche, die Kochsalzfällung in Wasser zu lösen, ungelöst bleibende [illegible] entspricht der Dysalbumose; 2. der vielleicht mit jenem identische, beim Er[illegible] abscheidende und nun in Wasser unlösliche Körper entspricht der Hetero[albumose]; [3.] der in Wasser in allen Verhältnissen und bei jeder Temperatur lösliche Teil, [der an] Quantität nach die beiden anderen übertrifft, entspricht der Protalbumose. Ihm [kommt die] Fähigkeit zu, den unter 2. angeführten Anteil in Lösung zu erhalten, und [illegible] besitzt die eigentümliche und auffallende Eigenschaft, in der Wärme sich [zu trüben, in] der Kälte wieder klar zu werden.

[Das II.] Propepton ist ein einheitlicher Körper, wie aus der Übereinstimmung der [illegible] Präparaten verschiedener Darstellung hervorgeht. Es scheint aus wässeriger [Lösung] vollkommen durch Kochsalz und Salzsäure gefällt zu werden, denn so oft [es in] Wasser gelöst und wieder gefällt wurde, stets gaben die Filtrate noch Nieder[schläge mit] Phosphorwolframsäure.

[Was] schliefslich das Pepton betrifft, so mufste schon der Umstand, dafs sämt[liche vom] Vf. dargestellte Peptone einen Niederschlag mit Ferrocyankalium und [illegible] den Verdacht erwecken, dafs man es mit keinem reinen Körper zu [thun habe. Diese] Vermutung wurde durch den Ausfall der Analysen bestätigt. Da die [illegible] Rückverwandlung der Peptone in Propepton bei der eingeschlagenen

Behandlungsweise auszuschliefsen war, mufste man daran denken, dafs vielleicht doch die Propeptone nicht vollständig ausgefällt waren; indessen gab weder Kochsalz noch Kochsalz und Salzsäure in konzentrierten Lösungen einen Niederschlag.

Als die vorliegende Arbeit fertiggestellt war, erschien eine Untersuchung von Kühne und Chittenden (S. 482), in der in dem Ammoniumsulfat ein Mittel angegeben wird, das im stande sei, in Lösungen von sogen. reinem Pepton noch einen Niederschlag zu erzeugen. In der That gaben auch die Lösungen der von dem Vf. dargestellten Peptone, mit Ammoniumsulfat verrieben, eine reichliche Fällung. Bei dem aus Merck'schem Caseïn gewonnenen Pepton war die Ausscheidung so stark, dafs nicht viel in Lösung geblieben sein kann, wenn auch das Filtrat die Biuretreaktion noch deutlich gab. Dagegen scheinen in dem Weyl'schen Präparate gröfsere Mengen durch Ammoniumsulfat nicht fällbare Substanz vorhanden zu sein. Vf. ist mit der Untersuchung derselben augenblicklich beschäftigt. (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 577—88. Aug.)

Th. Pfeiffer, *Die Bestimmung des Stickstoffes der Stoffwechselprodukte.* (Ztschr. physiol. Chem. **10.** 561—76. Ende August. Göttingen.)

O. Minkowski, *Über die Synthese des Fettes aus Fettsäuren im Organismus des Menschen.* Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die in der Nahrung eingeführten Fette innerhalb des Körpers in ihre Komponenten, in Fettsäuren und Glycerin, gespalten werden können. Über den Umfang dieser Spaltung, sowie über die Bedeutung derselben für die Resorption des Nahrungsfettes und über eine eventuelle Rückbildung von Neutralfett aus diesen Spaltungsprodukten gehen die Meinungen wesentlich auseinander.

Kühne hatte früher die Hypothese aufgestellt, dafs die in der Nahrung eingeführten Fette bei der Verdauung zunächst gespalten werden müfsten, und dafs dann die entstandenen Fettsäuren in Form von löslichen Seifen resorbiert und im Organismus durch einen synthetischen Vorgang wieder in Fett zurückverwandelt würden, eine Annahme, die durch Versuche von Radziejewski unterstützt wurde. Durch Versuche von Munk wurde aber erwiesen, dafs auch die freien Fettsäuren ohne vorherige Verseifung vom Organismus resorbiert werden können, dafs sie ferner im stande sind, die Fette in der Nahrung völlig zu ersetzen, und dafs sie auch im Organismus einer Umwandlung zu Fett unterliegen. Derartige Versuche waren bisher an Tieren ausgeführt worden; Minkowski hatte nun Gelegenheit, die einschlägigen Verhältnisse an einem (an Bauchwassersucht leidenden) Menschen studieren zu können. Der Beweis für das Zustandekommen einer Synthese von Fett aus Fettsäure im Inneren des Organismus gelang dem Vf. auf die Weise, dafs er dem Patienten Erucasäure, eine im menschlichen Fette für gewöhnlich nicht vorkommende Fettsäure, verabreichte und in der dem Patienten entnommenen Punktionsflüssigkeit später das Glycerid der Erucasäure nachweisen konnte. In der Flüssigkeit war keine freie Erucasäure enthalten, auch war eine merkliche Zunahme der Seifen nach Verabfolgung der Erucasäure nicht zu konstatieren. Das Auftreten des der Erucasäure entsprechenden Fettes in der genannten Flüssigkeit lieferte demnach den Beweis, dafs eine Resorption der verabreichten Erucasäure stattgefunden hatte und dafs aus der eingeführten Fettsäure eine synthetische Fettbildung im Innern des Organismus zu stande gekommen war. (Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21.** 373; Naturf. **19.** 425.)

Lister, *Über ein neues Antiseptikum.* Aus einer Lösung von 1 Tl. Ammoniumchlorid und 2 Tln. Quecksilberchlorid krystallisiert beim langsamen Eindampfen ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2HgCl_4 + 2H_2O$ heraus, welchem man den Namen Alembrothsalz gegeben hat. Eine einprozentige Lösung dieses Salzes wird neuerdings vom Vf. zu Verbandszwecken an Stelle des Sublimates mit Erfolg angewandt. Ein Vorzug besteht darin, dafs dasselbe nicht so flüchtig wie Sublimat ist. (Pharm. Rundschau 1886. 710.)

7. Analytische Chemie.

E. Fischer und **F. Penzoldt,** *Über noch wahrnehmbare Gewichtsmengen stark riechender Stoffe.* Die Vff. haben Versuche angestellt, um festzustellen, welche Gewichtsmengen stark riechender Stoffe, Merkaptan und Chlorphenol, vom menschlichen Geruchsorgane noch wahrgenommen werden können; es ergab sich, dafs als Minimum noch $^1/_{4600000}$ mg Chlorphenol und $^1/_{460000000}$ mg Merkaptan dem Geruchssinn wahrnehmbar sind. Die seither für am empfindlichsten geltende Methode, minimale Substanzmengen nachzuweisen, die Spektralanalyse wird also von unserem Geruchsorgane übertroffen. Spektralanalytisch kann man nämlich nur noch $^1/_{1400000}$ mg Natrium nachweisen, während die durch Riechen wahrnehmbare Menge Merkaptan fast 250 mal kleiner ist. (Ztschr. f. Naturw. [4.] **5.** 263.)

H. Focke, *Mikroskopische Untersuchungen der bekannteren Gespinnstfasern, der Shoddywolle und des Papieres.* Folgende Faserstoffe hat der Vf. untersucht und durch mikroskopische Abbildungen erläutert. Baumwolle, Flachs, Lein, Nessel, Chinagras, Hanf, neuseeländischer Flachs, Manillahanf, Jute, chinesischer Hanf, indischer Hanf, Kokosfaser, Espardo, Schafwolle, Vicunna, Lamawolle, Kameelhaar. Alpaccahaar, Seide, Shoddywolle und Papier. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 609—23.)

E. Rudeck, *Neue Bestimmungsmethoden des Ozons.* Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Berlin. (Rep. anal. Chem. **6.** 590—92.)

H. Quantin, *Volumetrische Bestimmung der Sulfate ohne Normallösungen.* Das Prinzip der Methode ergiebt sich aus folgenden Erwägungen.

Wenn man zu einer salzsauren Lösung von Bariumchromat die Lösung eines Alkalisulfates setzt, so verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Baryt und macht eine äquivalente Menge Chromsäure frei, welche in Verbindung mit dem Alkali des Sulfates tritt. Andererseits wird Bariumchromat durch Zusatz einer angemessenen Menge Ammoniak vollständig aus der salzsauren Lösung gefällt. Neutralisiert man demnach die Lösung nach dem Zusatze des Alkalisulfates mit Ammoniak, so wird Bariumchromat gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt eine Menge Alkalichromat gelöst, welche äquivalent dem zugesetzten Sulfat ist. Setzt man also zu gleichen Volumen der Bariumchromatlösung einerseits reines Kaliumsulfat in bekannter Menge und andererseits eine Lösung, welche Sulfate enthält, und bezeichnet mit p und x die Mengen der eingeführten Schwefelsäure, so ist klar, daſs p und x proportional den Gewichtsmengen der in den Lösungen verbleibenden Chromsäure sind. Hieraus folgt, daſs, wenn man mit Ammoniak neutralisiert und die beiden Chromsäurelösungen auf das gleiche Volum bringt, gleiche Fraktionen der Filtrate Chromsäuremengen enthalten müssen, welche proportional den Gewichtsmengen der gefällten Schwefelsäure sind.

Man kann nun mit Hilfe dieser Lösungen eine Lösung von Ferrosulfat oxydieren und die Volume n' und n'' der letzten Lösung, welche zur vollständigen Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd nötig sind, müssen selbst proportional zu p und x sein.

$$\frac{p}{x} = \frac{n'}{n''}, \quad \text{woraus: } x = p\,\frac{n''}{n'}.$$

Bezüglich der Ausführung der Methode sei auf das Original verwiesen. (Mon. scient. 1886. 1222. Chem. N. **54.** 233—34.)

G. Lunge, *Zur Analyse der Sprengstoffe.* Der Vf. beschreibt eine Abänderung des Nitrometers, durch welche dieses alle Vorzüge des HEMPEL'schen und des LUBARSCH'schen Nitrometers erlangt. Diese Abänderung besteht darin, daſs auf dem Becher des Nitrometers ein kleiner durchbohrter Kautschukpfropfen mit kleinem Schwanenhalstrichter aufgesetzt wird. Von der Substanz wird, wie immer, so viel abgewogen, als der Fassung des Nitrometers (50, 100, 140 ccm) entspricht, und dieselbe, also Guhrdynamit, Pyroxylin u. dergl., in den Becher des Nitrometers eingeschüttet. Dann setzt man den Kautschukpfropfen auf und gieſst durch den Trichter 2—3 ccm konzentrierte Schwefelsäure ein, wobei natürlich ein wenig derselben in der Schwanenhalsbiegung zurückbleibt. Man wartet nun, bis die Substanz in der Schwefelsäure aufgelöst, resp. zergangen ist. Verlust von salpetrigen Dämpfen kann nicht eintreten, weil diese von der den Trichter absperrenden Säure zurückgehalten werden. Nun saugt man wie gewöhnlich die Flüssigkeit in das Meſsrohr ein, wobei natürlich die Säure aus dem Trichterrohre nachgesaugt wird und eine erste Ausspülung besorgt. Hierauf kann man ruhig den Pfropfen abnehmen und die zweite Ausspülung unmittelbar vornehmen. Die Analyse wird dann wie gewöhnlich zu Ende geführt und am Schlusse die Flüssigkeit in den Becher zurückgeführt. Eine Verstopfung des Hahnes durch die in der Säure verteilte Guhr trat nie ein. Es ist klar, daſs ein Gehalt der Substanz an Kohlensäure unter solchen Umständen keinen Fehler verursacht. (Pol. J. **262.** 214—27.)

F. Bente, *Zur Phosphorsäurebestimmung.* Bei Gelegenheit einer nach der Molybdänmethode ausgeführten Phosphatanalyse hat Vf. die Beobachtung gemacht, daſs man ein zu niedriges Resultat erhält, wenn die betreffenden, mit molybdänsaurem Ammon, resp. Magnesiamixtur versetzten Lösungen nur drei bis vier Stunden stehen bleiben, statt daſs man ihnen, wie es früher allgemein üblich war, zur Bildung der Niederschläge 12—24 Stunden Zeit läſst. Vf. bemerkt, daſs die Lösung salpetersauer war, keine organischen Stoffe enthielt und die intakte Lösung des molybdänsauren Ammons aus reiner (d. h. nicht aus Molybdänniederschlägen wieder gewonnener) Molybdänsäure hergestellt war. Auch eine hinreichende Menge der betreffenden Reagenzien war angewandt worden. Kurz, die Analyse war ebenso sorgfältig ausgeführt, wie in anderen Fällen seit Jahren, bei

denen niemals solche Abweichungen beobachtet sind. Vf. möchte daher auf diese neuerdings als ganz sicher hingestellte Phosphorsäurebestimmungsmethode die Aufmerksamkeit lenken. Nach seiner Beobachtung scheint kein anderer Grund der gefundenen zu geringen Menge Phosphorsäure vorzuliegen, als die für die Niederschlagbildung ungenügende Zeitdauer. (Rep. anal. Chem. 6. 617 - 18.)

Sprenger, *Analyse von Eisen und Stahl.* Zusammenfassende Darstellung der Bestimmungen von Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Arsen, Antimon, Chrom, Molybdän und Vanadin im Eisen und Stahl. (B.- und H.-Z. **45**. 461—63 u. 471—72.)

H. Girard, *Über die Trennung von Zinn und Antimon auf volumetrischem Wege.* Das Antimontrichlorid in neutraler Lösung wird durch Jod reduziert. Die Reaktion ist vollständig und dient zur volumetrischen Bestimmung des Antimons. In saurer Lösung ist die Reaktion nicht vollständig, und um so weniger, je saurer die Flüssigkeit ist; mit einem großen Überschusse von Salzsäure tritt nur noch die umgekehrte Reaktion ein, das Pentachlorid wird durch Jodide unter Abscheidung von Jod vollständig reduziert nach der Gleichung:

$$SbCl_5 + 2HJ = 2HCl + SbCl_3 + 2J.$$

Diese Reaktion ist von Bunsen angewendet worden, um Spuren von $SbCl_5$ in $SbCl_3$ nachzuweisen. Das Zinntetrachlorid wird durch Jodide unter keinen Umständen reduziert. Der Vf. hat diese Reaktion zur volumetrischen Bestimmung des Antimons bei Gegenwart von Zinn benutzt, indem er die Jodmenge bestimmt, welche durch Einwirkung von Jodkalium auf ein Gemenge der beiden Perchloride bei Gegenwart eines sehr großen Überschusses von Salzsäure abgeschieden wird.

Das Zinn und das Antimon werden von den übrigen Metallen getrennt und in Chloride verwandelt; die Lösung muß so viel freie Säure enthalten, daß das Antimon ohne Weinsäure gelöst bleibt. Man setzt Kaliumchlorat hinzu, um die Perchloride zu bilden, und vertreibt das überschüssige Chlor durch Erhitzen. Dann bringt man eine abgemessene Menge der Lösung in einen Scheidetrichter, setzt ein gleiches Volum Salzsäure und Jodkalium zu und mischt mit einer gewissen Menge Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod durch Schütteln aufnimmt.

Nach einiger Ruhe dekantiert man den Schwefelkohlenstoff, ersetzt ihn durch eine neue Menge und wiederholt dies so lange, bis er sich nicht mehr färbt, was meist bei der vierten Behandlung der Fall sein wird. Die Schwefelkohlenstofflösung wird hierauf mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und das Jod in bekannter Weise darin bestimmt. Zwei Atome Jod entsprechen einem Atom Antimon. Man muß dafür Sorge tragen, daß mit dem Schwefelkohlenstoffe nicht zugleich auch etwas von der Antimonlösung dekantiert wird, welche während des Waschens Jod absorbieren würde. Zu diesem Zwecke muß man einen Trichter wählen, bei welchem die an den Hahn geschmolzenen Röhren weit sind, und den Apparat so reinigen, daß er vom Wasser vollständig benetzt wird.

Wenn die Lösung eine kleine Menge Kupfer enthält, so gelingt es niemals, alles Jod durch Schwefelkohlenstoff zu extrahieren, denn jedesmal, wenn man den Trichter öffnet, tritt Luft ein, welche das Kupferchlorür in Chlorid verwandelt, und dieses verdrängt eine neue Menge Jod, indem es sich reduziert.

Unter Beseitigung aller dieser Fehlerquellen hat der Vf. gute Resultate erhalten. Er hat auch die umgekehrte Reaktion zur Bestimmung des Zinns bei Gegenwart von Antimon zu benutzen gesucht. In sehr saurer Lösung hat $SbCl_3$ keine Einwirkung auf Jod, während $SnCl_2$ dasselbe absorbiert; die Resultate waren aber nicht befriedigend. (Bull. Par. **46**. 504—5.)

H. Beckurts, *Über Farbenreaktionen zur Erkennung der Alkaloide.* 1. *Brucin* löst sich bekanntlich in Chlorwasser mit roter Farbe, ein Überschuß von Chlorwasser zerstört die rote Färbung, welche aber beim Verdunsten desselben wieder hervortritt. Diese kirschrote Färbung beruht nach den im Verein mit H. Haubner ausgeführten Versuchen auf der Bildung von *Dichlorbrucin,* welches durch Eindunsten der wässerigen Lösung im Wasserbade schließlich über Schwefelsäure als rotbraunes, sehr hygroskopisches Pulver in reinem Zustande erhalten wird. Eine sehr geringe Menge desselben löst sich in Wasser mit kirschroter Farbe. Auf der Bildung dieses Dichlorbrucins beruht auch die von Flückiger angegebene Methode zum Nachweise von Strychnin neben Brucin. Die bekannte Strychninreaktion, Blaufärbung bei Einwirkung von Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel, bleibt aus bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brucin, da dieses zunächst oxydiert wird, infolge dessen die Mischung sich nur rot färbt. Indem man nun das Gemisch von Strychnin und Brucin auf einem kleinen Filter mit Chlorwasser behandelt,

bis eben die rote Färbung verschwindet, gelingt es, sämtliches Brucin in Form des leicht löslichen Dichlorbrucins vom Strychnin zu trennen, das zurückbleibende Strychnin giebt deshalb jetzt die blaue Färbung bei der Behandlung mit Schwefeläure und einem Oxydationsmittel.

2. Viele Alkaloide geben bei der Behandlung ihrer neutralen Salzlösung mit Bromwasser eine rote Färbung, namentlich nach vorausgegangener Erwärmung. So geben Brucinsalzlösungen mit Bromwasser einen gelben Niederschlag von Brucintribromid, welcher sich beim Erwärmen mit Wasser zu einer tief rot gefärbten Flüssigkeit löst. Aus dieser scheiden sich beim Eindunsten farblose solide Krystalle von bromwasserstoffsaurem Brucin aus, während aus den Mutterlaugen dieses ein amorpher rotbrauner Körper erhalten wird, der nach HAUBNER's Untersuchungen aus Dibrombrucin besteht. Dieser Körper, in seinen Eigenschaften dem Dichlorbrucin sehr ähnlich, veranlaſst die erwähnte rote Färbung beim Erwärmen von Brucinsalzlösungen mit überschüssigem Bromwasser.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Vortrag, geh. in der Sektion für Pharm. der Naturf.-Vers. zu Berlin; Pharm. Centralh. **27.** 511—12.)

A. Kremel, *Prüfung der Balsame, Harze und Gummiharze.* (Pharm. Post; Arch. Pharm. [3.] **24.** 853—56.)

R. W. Moore, *Eine Prüfung auf die Farbe von gelben Rüben in der Butter.* Bei der Prüfung von Butter auf künstliche Färbung wurde als das gebräuchlichste Farbstoffmaterial bisher Orlean verwandt. Dieser Farbstoff läſst sich leicht dadurch erkennen, daſs man die Butter mit einer verdünnten Kalilauge behandelt, wodurch Orlean leicht daraus ausgezogen werden kann. Neuerdings kommen jedoch Fälle vor, in welchen Butter durch den Farbstoff gelb geworden ist, welcher aus der gewöhnlichen gelben Rübe (Karotte) erhalten wird.

Dieser Farbstoff wird durch Kalilauge nicht gelöst. Löst man jedoch das Fett in Schwefelkohlenstoff, fügt Alkohol hinzu, schüttelt stark, läſst absetzen, so trennt sich der Inhalt in zwei Schichten. Die eine besteht aus Schwefelkohlenstoff, welcher das Fett gelöst enthält und tief dunkel gefärbt ist; die andere besteht aus dem farblos gebliebenen Alkohol. Läſst man die Lösung auch längere Zeit stehen, so nimmt man keine Veränderung wahr. Setzt man jedoch einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und schüttelt, so bemerkt man, wie der Farbstoff allmählich in die alkoholische Schicht übergeht, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird. Natürliche ungefärbte Butter wird bei diesem Verfahren nicht entfärbt. (The Analyst 1886. 363; Rep. anal. Chem. **6.** 599—600.)

B. C. Niederstadt, *Prüfung von japanesischem Pfefferminzöle.* Bei der Untersuchung von Pfefferminzöl kommt es sehr darauf an, von welchem Lande dasselbe stammt. Zu den billigen Sorten ist das japanesische zu rechnen, zu den teuren das amerikanische Hotchkiſs, zu den besten das englische Mitchell.

Das japanesische Öl hat ein spez. Gewicht von 0,960—0,961 bei 15° C., ist von schwach gelblicher Farbe, neutral, klar, ohne Absatz, Geruch durchdringend nach Pfefferminze, Geschmack gewürzhaft brennend, löst sich in 1—2 Tln. Alkohol von 0,85 spez. Gewicht. Gegen Jod ist es indifferent. Während das englische Öl (50 Tropfen) mit 1 Tl. HNO_3 1,2 charakteristisch blauviolette Färbung giebt, die lange Zeit bleibt, tritt dieselbe bei japanesischen Pfefferminzsorten nicht deutlich auf, das Öl giebt eine stärker tiefgelbere Färbung auf gleiche Art behandelt. Die Drehung des Pfefferminzöls ist nach SOLEIL-VENTZKE —105°, die zweite Probe ergab —106°. Die Prüfung auf Alkohol ergiebt negatives Resultat sowohl in graduierten Röhren als auch mit Gerbsäure nach HAGER; im letzteren Falle bleibt die Gerbsäure selbst nach Tagen trocken, wird nicht schmierig, legt sich nicht ans Glas. Glycerin enthält es nicht.

Von G. HEPPE (Chem.-techn. Centralanz. 1884. Nr. 7) ist eine Prüfung des Pfefferminzöls auf Terpentin mittels Nitroprussidkupfer angegeben, es wurde hier durchaus nichts Charakteristisches für Terpentinöl dabei gefunden. (Rep. anal. Chem. **6.** 575.)

Carl Schädler, *Zur Prüfung von Sesamöl im Olivenöle.* Die empfindlichste Reaktion auf Sesamöl zeigt sich, wie bekannt, beim tüchtigen Durchschütteln von je einem Kubikzentimeter Öl und reiner Salzsäure (1,125 spez. Gewicht) mit 1 g Rohrzucker. Leider beobachteten verschiedene Untersucher die Erscheinungen nicht richtig und nicht vollständig und suchten die Farbveränderungen am Öle, anstatt in der Säure, so daſs die Ansichten über den Wert und Nichtwert der Prüfungsmethode geteilt sind.

Zur Richtigstellung der Schärfe der Reaktion mögen folgende Angaben dienen: Reines Sesamöl zeigt beim Schütteln mit Salzsäure und Zucker in oben angegebener Weise schon nach 15 Minuten eine Rosafärbung der Säure, nach 25 Minuten ist die Säure bereits violett, und nimmt die Färbung bis zu 5 Stunden an Intensität zu, so daſs

UNIVERSITY CALIFORNIA

die Säure eine violette Färbung hat, gleich einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Sämtliche anderen Öle erzeugen Färbungen erst nach Verlauf von ca. $^3/_4$—1 Stunde, und ist dio Beobachtungszeit mit 6 Stunden begrenzt, da nach 6 Stunden die Salzsäure auf den Zucker färbend einwirkt, dafs selbst die Zuckerlösung nach tagelangem Stehen braun wird.

Durch dieses charakteristische Verhalten des Sesamöls gegen Salzsäure und Zucker läfst sich auch dieses Öl am leichtesten von allen Ölen nachweisen; selbst bis $^1/_4$ p. c. in Olivenölen, Mandelöl etc. Es erscheint nach 20—25 Minuten die Säure rosa gefärbt, und nimmt die Färbung ins Violette mit der Zeit zu; später treten Mischfarben ein. (Technologie der Fette und Öle 721; Rep. anal. Chem. **6.** 579—580.)

Focke, *Abscheidung des Srychnins und Morphins aus Fettsubstanzen.* Man erschöpft die fragliche Substanz mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure, filtriert nach dem Abkühlen, verdampft im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser auf und vermischt die Lösung mit überschüssigem Barytwasser. Nach einigen Stunden setzt man einen geringen Überschufs von Schwefelsäure hinzu, läfst einige Zeit ruhig stehen, filtriert und fällt die Säure mit Chlorbarium. Dann filtriert man von neuem, verdampft im Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand hiervon, welcher schwach sauer ist, wird in Wasser gelöst und mit Äther erschöpft, welcher die noch vorhandenen Fettsubstanzen löst. Die wässerige Lösung wird dann alkalisch gemacht, von neuem mit Äther geschüttelt und der Rückstand, der nach dem Verjagen des letzteren übrig bleibt, mit salzsaurem Wasser behandelt, welches nur die Alkaloide löst. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 360—61.)

Georges, *Nachweis der Peptone im Blute und im Harn.* Der Vf. beschreibt zwei Methoden, welche hierzu dienen. Die erste ist neuerlich von Wassermann zum Nachweise der Peptone im Blute empfohlen. Man fängt das Blut in starkem Alkohol auf, behandelt dann den Kuchen auf einem Filter erst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser, konzentriert die wässerigen Lösungen bis auf das doppelte Volum des angewendeten Blutes, fügt hierzu den Verdampfungsrückstand der von der ersten Filtration herrührenden alkoholischen Lösung und behandelt das Gemenge mit Natriumacetat und Eisenchlorid.

Nach dem Filtrieren und Abkühlen trennt man die letzten Spuren Albumin durch Ferrocyankalium und Essigsäure, filtriert, schlägt aus dem Filtrate das überschüssige Ferrocyankalium durch Kupferacetat nieder, filtriert abermals, fällt den Überschufs des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und erhitzt das klare Filtrat im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist.

Dieses Verfahren giebt gute Resultat, besonders wenn man Sorge trägt, das Albumin durch Eisenchlorid und essigsaures Natron zu fällen. Es kann ebenso gut dazu dienen, die Peptone im Harn nachzuweisen. Man beginnt hier mit dem Fällen des koagulierbaren Eiweifs durch Erhitzen und fährt dann, wie oben beschrieben ist, fort.

Zweites Verfahren. Nach Tanret ist der Niederschlag, welcher durch Kaliumquecksilberjodid und Albumin gebildet wird, in siedender Essigsäure unlöslich, während der Peptonniederschlag sich darin vollständig löst. Hierauf gründet der Vf. sein Verfahren. Man koaguliert durch Kochen des Harns das Eiweifs, behandelt das Filtrat mit Essigsäure und dem Doppeljodid, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, dann mit derselben kochenden Lösung und fängt das Filtrat gesondert auf. Beim Abkühlen scheidet letzteres Spuren des Peptonniederschlages aus. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **14.** 353—54.)

A. Stutzer (Ref.), und **O. Reitmair,** *Die Beschaffenheit der im Kleinverkehr verkauften gewöhnlichen Trinkbranntweine und die Methoden ihrer Untersuchung auf Fuselöle.* I. Die bisherigen Methoden zur Ermittelung des Fuselgehaltes der Trinkbranntweine unter besonderer Berücksichtigung der Methode „Röse" nebst Vorschlägen zur Abänderung dieser Methode (vergl. **86.** 603).

II. *Die Untersuchungsmethode nach* Traube *und vergleichende Versuche zwischen der Methode* Röse und Traube (Traube, Ber. Chem. Ges. **19.** 892).

Die Fuselölbestimmung im Branntweine mit dem Kapillarimeter nach Tr. giebt beim Vorhandensein ätherischer Öle zu hohe Resultate, und daraus erklärt sich der etwaige Mehrbefund an Fuselöl bei der Kapillarbestimmung gegenüber der Bestimmung im Schüttelapparate nach Röse. Bei genauer Einhaltung der vorgeschlagenen Vorsichtsmafsregeln, besonders bei genauer Berücksichtigung der Temperatur, sowie jedesmaliger Austrocknung des Kapillarrohres vor der Bestimmung giebt die Kapillarmethode Resultate, die sich mit denjenigen der Ausschüttelungsmethode sehr häufig decken (falls keine ätherischen Öle u. dergl. vorhanden sind), und spricht diese Thatsache sehr zu gunsten der beiden, auf ganz

verschiedenen Prinzipien beruhenden Methoden. Der Methode RÖSE dürfte so lange der Vorzug zu geben sein, bis es gelingt, bei der Kapillarmethode die bisweilen beobachtete störende Beeinflussung gewisser Bestandteile der Trinkbranntweine aufzuheben.

Bei der Verwendung eines Kapillarimeters (85. 467) ist es nötig, die Steighöhe des Wassers bei 15° C. genau zu bestimmen, um sich daraus den Radius nach der Gleichung $a^2 = r.h$ zu berechnen, wobei a^2 die Kapillaritätskonstante des Wassers und r den Radius des Kapillarrohres bedeutet. Man versteht unter Kapillaritätskonstante die Steighöhe der betreffenden Flüssigkeit in einem Rohre von dem Radius 1 mm. Bestimmt man die Steighöhe mehrerer Flüssigkeiten, deren Kapillaritätskonstanten bekannt sind, so kann man auch daraus den Radius der Kapillare berechnen. Man kann die Steighöhen in Kapillaren mit beliebiger Weite auf eine solche von 1 mm Radius umrechnen, indem man laut obiger Gleichung die Steighöhen durch den betreffenden Radius dividiert.

Konnte keine Lufttemperatur von 15° C. bei den Versuchen erreicht werden, so wurde für jede Bestimmung eine Parallelbestimmung mit vorrätig gehaltenem, reinem Alkohol von demselben Volumprozentgehalte ausgeführt. Bei dem verwendeten Kapillarrohre von 0,181 mm Radius und für Alkohol von 30 Volumproz. ergab sich eine Verminderung der Steighöhe um 0,1 mm bei jedem Steigen der Temperatur um 1° C.

Steighöhen von Alkohol von 0,9686 spez. Gewicht bei 15°
(entspr. 30 Volumproz). t = 15°.

Bei einem Gehalte von Volumproz. Amylalkohol	a^2 der Steighöhe im Kapillarrohre vom Radius 1 mm
0	7,404
0,1	7,312
0,2	7,220
0,3	7,136
0,4	7,052
0,5	6,976
0,6	6,904
0,7	6,834
0,8	6,766
0,9	6,699
1,0	6,632

Gehalt im Handel vorkommender Branntweine an Fuselöl in Volumproz. Amylalkohol ausgedrückt, nach beiden Methoden.

Nr.	Schüttelapparat Volumproz.	Kapillarimeter Volumproz.	Bemerkungen
1	0,0	0,03	
2	0,10	0,08	
3	0,20	0,16	
4	0,20	0,19	
5	0,14	0,16	
6	0,0	0,0	
7	0,05	0,21	} Viel äther. Öl. Trüb beim
8	0,05	0,15	} Verdünnen
9	0,06	0,06	desgl.
10	0,10	0,14	
11	0,06	0,03	Etwas äther. Öl
12	0,06	0,06	
13	0,06	0,11	
14	0,10	0,10	Etwas äther. Öl
15	0,40	0,38	
16	0,0	0,10	
17	0,0	0,0	
18	0,0	0,0	
19	0,0	0,0	
20	0,10	0,24	Etwas äther. Öl

Nr.	Schüttelapparat Volumprozent	Kapillarimeter Volumproz.	Bemerkungen
21	0,10	0,12	Etwas äther. Öl
22	0,70	0,90	
23	0,10	0,20	
24	0,80	0,82	
25	0,0	0,08	
26	0,0	0,04	
27	0,0	0,04	
28	0,0	0,04	
29	0,0	0,0	
30	0,10	0,20	
31	0,14	0,24	
32	0,04	0,08	
33	0,16	0,16	
34	0,02	0,08	
35	0,12	0,10	

Bei sämtlichen Bestimmungen wurde der Branntwein mit Lauge destilliert und das rhaltene Destillat entsprechend dem spezifischen Gewichte verdünnt.

III. *Die Unzuverlässigkeit der Furfurolreaktion und der Methode Sternberg-Savalle ei Beurteilung von Trinkbranntwein* (Jorissen, Foerster, **82**. 380; Stenberg-Savalle **84**. 856). Eine Anzahl von Trinkbranntweinen, wie sie im Kleinverkehr vorkomnen, wurden teils nach der Methode Röse auf den Gehalt an Fuselöl untersucht, teils nit denselben die Furfurolreaktion, als auch die Methode Stenberg-Savalle ausgeführt. Aus den Resultaten geht hervor, dafs beide Verfahren unzuverlässig sind; dieselben geben uch unter einander keine vergleichbaren Resultate.

Gewisse, in Trinkbranntweinen enthaltene ätherische Öle und andere kohlenstoffreiche Substanzen vermögen die zur Prüfung benutzte Schwefelsäure hundertmal so stark zu ärben wie Amyl-, Propyl- und Butylalkohol. Das Furfurol scheint ein konstanter Begleiter des Amylalkohols im rohen Fuselöle zu sein und mit dem Amylalkohol gleichzeitig zu destillieren, aber einerseits liefs sich im Nachlaufe der mit besonderer Sorgfalt hergestellten Kornbranntweine trotz eines wenn auch geringen Gehaltes an Fuselöl Furfurol nicht nachweisen, und andererseits ist die Furfurolreaktion zu empfindlich (ein Tropfen von Kahlbaum bezogenes Furfurol liefs sich in einem Liter Wasser direkt nachweisen) um als Beweis des Vorhandenseins nennenswerter Mengen hochsiedender Produkte im Branntwein gelten zu können.

IV. *Ist jeder Branntwein fuselhaltig?* 75 in verschiedenen Gegenden der Rheinprovinz entnommene Proben wurden auf Fuselgehalt nach der Methode Röse untersucht, von diesen waren: 39 fuselfrei, 12 enthielten weniger als 0,1 p. c. Fusel, 20 : 0,1—0,2 p. c. Fusel, und vier Proben mehr als 0,2 p. c. Fusel.

V. *Findet sich Fusel nur in denjenigen Sorten Trinkbranntweinen, welche viel Alkohol enthalten?* In den gewöhnlichen Trinkbranntweinen scheint der Gehalt an Fusel zum Gehalt an Alkohol in der Weise in keinem bestimmten Verhältnis zu stehen, dafs fuselhaltige Branntweine stets alkoholreicher sind, als fuselfreie; auch wurde nicht beobachtet, dafs fuselreichere Branntweine (mit 2—3 p. m. Fusel) durchweg mehr Alkohol enthalten, als solche, bei denen der Fuselgehalt nur 1 p. m. beträgt.

VI. *Ist es möglich, im Kleinhandel einen völlig fuselfreien Branntwein zu ebenso billigen Preisen zu kaufen, wie fuselhaltigen?* Die Frage wird bejahend beantwortet.

VII. *Der Gehalt des Trinkbranntweins an Alkohol.* Von 104 aus kleinen Schankstätten entnommenen Proben enthalten: eine Probe weniger als 30 p. c. Alkohol, 58 Proben 30—40 p. c., 41 Proben 40—50 p. c. und vier Proben über 50 p. c. Alkohol.

VIII. *Bestehen irgend welche Beziehungen zwischen dem Verkaufspreise des Branntweins und seinem Gehalte an Alkohol?*

Aus vorstehenden Untersuchungen werden folgende Schlüsse gezogen:

1. Zur Ermittelung des Fuselgehaltes der Branntweine ist die Methode „Röse“, mit der von den Vff. angegebenen Änderung, die empfehlenswerteste. Eventuell wird die ebenfalls auf einer physikalischen Beobachtung beruhende Methode Traube sich zu einer allgemein brauchbaren und zuverlässigen Methode ausbilden lassen. — 2. Alle bisher bekannten Verfahren, welche auf dem chemischen Nachweis von Fuselöl beruhen, sind bei Untersuchung von Trinkbranntweinen zu verwerfen, insbesondere die Furfurolreaktion und

die leider ziemlich allgemein angewendete Methode Stenberg-Savalle. — 3. Die Forderung Baers (86. 27), dafs Branntwein, welcher mehr als 3 p. c. „alkoholische Verunreinigungen“ enthält, zum Konsum nicht zuzulassen sei, war nur ein Notbehelf und ist zu verwerfen, und zwar aus dem Grunde, weil es an einem zuverlässigen Verfahren fehlt, um die Menge der „alkoholischen Verunreinigungen“ zu ermitteln, und diese „Verunreinigungen“ qualitativ aus sehr verschiedenen, zum Teil völlig unschädlichen Komponenten bestehen können, teils deshalb, weil man jetzt durch die auf physikalischen Prinzipien beruhenden Methoden von Röse und event. nach Traube in der Lage ist, den Gehalt der Branntweine an „Fuselöl“ mit einer den praktischen Bedürfnissen vollkommen entsprechenden Genauigkeit zu ermitteln. — 4. Die Mehrzahl der von den Vff. untersuchten, dem Kleinverkehr entnommenen Trinkbranntweine war fuselfrei und kann das konsumierende Publikum einen völlig fuselfreien Branntwein ebenso wohlfeil kaufen, wie fuselhaltigen. Es ist somit im höchsten Grade wünschenswert, dafs die Staatsregierung geeignete Schritte thut, um den Verkauf fuselhaltiger Branntweine zu verhindern, und sollte nur solcher Branntwein zum Konsum zugelassen werden, welcher weniger als 1 p. m. Fuselöl enthält. — 5. Die gewöhnlichen Trinkbranntweine enthalten sehr häufig mehr als 40 Volumprozente Alkohol, und existieren gar keine Beziehungen zwischen dem Verkaufspreise des Branntweines (im Kleinverkehr) und seinem Gehalte an Alkohol. Die Forderung von Baer, dafs der in den Verkehr kommende Branntwein nicht mehr als 40 p. c. Äthylalkohol enthalten soll, dürfte nur schwer sich praktisch durchführen lassen, indem der Verkauf von alkoholreichen Likören, Arrak, Kognak etc., welche schliefslich auch in die Kategorie der Branntweine gehören und deren Unterschiede von gewöhnlichen Sorten Branntwein sich vorläufig nicht genauer definieren lassen, unmöglich vom Verkehr ausgeschlossen werden können. (Ergänzungshefte z. Centralbl. f. allgem. Gesundheitspfl. 2. 191—212.)

G. **Müller**, *Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Oxyhämoglobins im Blute der Haussäugetiere.* Das neue Verfahren beruht auf folgender Grundlage: 1. Wenn man Blut in Glycerin auffängt, so erhält man nach wenigen Minuten eine klare durchsichtige Lösung, welche sich, ohne eine Veränderung zu erfahren, mit Glycerin weiter verdünnen läfst. Die Lösung enthält Oxyhämoglobin. 2. Wenn man zu einer solchen verdünnten Lösung höchst verdünnte Salpetersäure zufliefsen läfst, so nimmt die Lösung ohne jede Trübung eine braune Färbung an; die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden vollständig, und es tritt der Streifen des Hämatins im Rot auf. 3. Das Quantum von Salpetersäure, welches man braucht, um in einer bestimmten Menge Blut die Oxyhämoglobinstreifen zum Verschwinden zu bringen, ist abhängig von der Quantität des Oxyhämoglobins, unabhängig von der Temperatur der Flüssigkeit zwischen + 10 und + 18°. 4. Um in 20 ccm zweiprozentiger Blutglycerinlösung (also 0,4 ccm Blut) mit einem Oxyhämoglobingehalt von 9,83 p. c. die Oxyhämoglobinstreifen zum Verschwinden zu bringen, sind nach Vf. 6,95 ccm einer zweiprozentigen wässerigen Lösung von Acid. nitr. pur. der Pharmacopöe (spez. Gewicht 1,185) erforderlich. Das Oxyhämoglobin des verwendeten Blutes ist zur Feststellung dieser Beziehung durch Titrieren des Eisens in der Asche ermittelt. (Med. C.-Bl. **24.** 673—74.)

J. **Traube**, *Einflufs der im Branntwein enthaltenen Äther auf die polarimetrische Fuselbestimmungsmethode.* (Rep. anal. Chem. **6.** 661—63.)

E. **Pflüger**, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffes mit Hypobromitlauge.* Der Vf. zeigt, wie man mit einem kleinen Volum verdünnter Bromlauge bei der Bestimmung des Harnstoffes dieselbe kräftige Wirkung erzielen kann, als mit einer grofsen Menge von konzentrierter Lauge. (Arch. f. d. ges. Physiologie **38.** 503.)

H. A. **Landwehr**, *Über die Fällung des Dextrins durch Eisen.* Gegenüber den Einwänden von O. Nasse hält Vf. an der Möglichkeit der Trennung des Gummi, bezw. Glykogen von daneben vorhandenem Dextrin durch ausfallendes Eisenoxyd fest, indem die ersten beiden in den Niederschlag gehen und daraus auch beim Kochen nicht abgegeben werden, während Dextrin in Lösung bleibt. Dagegen wird nach Nasse aus Glykogen gewonnenes Achroodextrin nach der Eisenmethode quantitativ ausgefällt, woraus sich die Verschiedenheit desselben vom gewöhnlichen Dextrin scharf ergiebt. Für die quantitative Bestimmung sei allerdings das Unlöslichwerden des Glykogeneisenniederschlages in Salzsäure ein Übelstand, der indes durch rasches Arbeiten sich überwinden läfst, aufserdem sind die letzten Spuren von Eisen schwer zu entfernen und hindern die Hydratation des Glykogen, daher für viele Untersuchungen nicht die Eisenfällung, sondern die alte Brücke'sche Methode für die Glykogenbestimmung den Vorzug verdient. Vf. giebt Nasse gegenüber zu, dafs es sich bei der Eisenbestimmung nicht um ein chemisches Individuum, sondern um mechanische Absorption des Eisenoxydhydrates seitens des Gummi, bezw. Glykogen handelt, daher der Eisengehalt immer gröfser sich ergiebt, als er unter

Annahme einer chemischen Verbindung von 1 Mol. Glykogen mit 1 Mol. Eisenoxyd sein soll. Die mechanische Absorption des tierischen Gummi macht sich bei dessen Darstellung dadurch störend geltend, dafs das Gummi vom Eiweifskoagulum vollständig eingeschlossen wird, so dafs keine Spur Gummi in das Filtrat übergeht. (Arch. f. d. ges. Physiol. **38.** 321; Med. C.-Bl. **24.** 755—56.)

Friedrich Wolf, *Bestimmung des Invertzuckers im Rohzucker.* Die Methode gestattet die Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker und schliefst sich eng an die Methode von BIGGART und PATTERSON an. 50 ccm FEHLING'scher Lösung werden mit 25 ccm Zuckerlösung (9,5 g feinste Raffinade in 100 ccm) versetzt und nach SOXHLET der Wirkungswert dieser Lösung gegen $^1/_2$ prozentige Invertzuckerlösung festgestellt. Die Menge von 9,5 g entspricht ungefähr dem Zuckergehalt von 10 g Rohzucker. Durch den Zusatz von 25 ccm dieser Raffinadelösung wird, wie Vf. in einer grofsen Anzahl von Versuchen mit käuflichen feinsten Raffinaden sowohl, als auch mit aus Alkohol umkrystallisiertem Rohrzucker festgestellt hat, beim Titrieren mit $^1/_2$ prozentiger Invertzuckerlösung, von dieser um 0,9 ccm weniger verbraucht, entgegen den Angaben SOXHLET's und MEISSL's, nach welchen der Rohrzucker bei der Titration ohne Einflufs sein soll. Ist der zur Untersuchung vorliegende Rohzucker invertzuckerhaltig, so wird beim Titrieren von der $^1/_2$-prozentigen Invertzuckerlösung weniger verbraucht werden, und zwar entspricht jedem $^1/_{10}$ ccm 0,0005 g Invertzucker. Es läfst sich auf diese Weise der Invertzuckergehalt auf $\pm 0{,}62$ p. c. genau bestimmen. (D. Zuck.-Ind. Nr. 27; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **23.** 791—93.)

G. Bruhns, *Zur Bestimmung des Invertzuckers.* Bemerkungen zu vorstehendem Artikel von WOLF. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **23.** 794—96.)

F. Volpert, *Bestimmung des Invertzuckers nach Patterson.* Bemerkungen zu vorstehendem Artikel von WOLF. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **23.** 796—98).

C. Barenthin, *Jodaddition der ätherischen Öle.* Der Vf. benutzt das verschiedene Verhalten der ätherischen Öle zu Jod und ihre verschiedene Additionsfähigkeit zur Charakterisierung derselben behufs Auffindung von Verfälschungen etc. (Arch. Pharm. [3.] **24.** 848—51.)

Joseph Herz, *Untersuchung fetter Öle.* Der Vf. bestimmte die Schmelzpunkte und die Jodzahlen (nach der HÜBEL'schen Jodaddierungsmethode) aus folgenden Fetten: Mandelöl, Olivenöl, Erdnufsöl, Sesamöl, Mohnöl, Rapsöl und Nut-Sweet-Oil, von einer Nufs am Congo stammend (als ein gepriesenes Tafelöl bekannt). (Rep. anal. Chem. **6.** 604—606.)

A. Hilger, *Über Erfahrungen auf dem Gebiete der forensischen Chemie.* Der Vf. teilt mit, dafs es ihm gelungen sei, aus den Contentis von sieben Leichen, welche durch Wurstgift geendet hatten, einen Körper von Alkaloidcharakter und curareartiger Wirkung (ein Ptomain) zu isolieren, der mit FRÖHDE'schem Reagens eine violette Färbung gab. Derselbe Körper konnte aus Leberwurst isoliert werden, welche etwa 14 Tage bei Sommertemperatur aufbewahrt worden war.

Ein Studium des Einflusses der Ptomaine auf den Nachweis der Pflanzenalkaloide zeigte, dafs die Ptomaine eine Anzahl von Reaktionen ganz verdecken, unter anderem auch die Anwendung des FRÖHDE'schen Reagens illusorisch machen. Ätherische Lösung von Alkaloiden und Ptomainen schieden bei Gegenwart geringer Mengen von Oxalsäure das Alkaloid als Oxalat aus, während die Ptomaine in Lösung blieben. Die sauren Ptomainsalze sind in Äther viel leichter löslich, als die sauren Alkaloidsalze. (Tagebl. d. Naturf. Vers. z. Berlin 1886. 204. Erlangen.)

Arthur Bornträger, *Kritik der direkten Methoden zur Bestimmung der Weinsäure in Weinhefen und Weinsteinen.* (Ztschr. anal. Chem. **25.** 327—59.)

Finkener, *Zur Kenntnis der Elaïdinreaktion.* Fügt man zu 10 ccm Olivenöl 1 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht und 0,4 g Kupferspäne und schüttelt nach etwa $^1/_2$ Minute, so werden die roten Dämpfe gelöst, und das auf 10 bis 12° abgekühlte Öl erstarrt innerhalb 30 Minuten zu einer vollständig festen Masse. Verwendet man statt Kupfer Quecksilber, so erstarrt das Öl später. Ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure von 1,53 spez. Gewicht und das Kupfer durch eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali, so bilden sich rote Dämpfe wie vorhin. Beim Schütteln werden dieselben gelöst, aber das Öl, auf 10 bis 12° abgekühlt, erstarrt auch nach 24 Stunden nicht. Behandelt man das Öl auf gleiche Weise mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht und salpetrigsaurem Kali, so fängt das Öl erst nach etwa 12 Stunden an, fest zu werden. Nimmt man Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht und salpetrigsaures Kali, so tritt die Erstarrung nach 3 Stunden ein. Beim Mischen des Öles mit Salpetersäure von 1,4 spez.

Gewicht ohne einen anderen Zusatz erstarrt das Öl nicht. Ein Gemisch aus gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und Wasser bringt das Öl nach 4 Stunden zum Erstarren. Werden salpetrigsaure Dämpfe durch das Öl geleitet, so tritt die Erstarrung erst nach mehreren Stunden ein.

In entsprechender Weise mit Kupfer und Salpetersäure behandelt, erstarrt außer Olivenöl das Erdnußöl, dagegen Mohnöl und Leinöl nicht, Sesamöl wird nach 75 Minuten bei 10° so fest wie weiche Butter. (Mitt. aus den techn. Versuchsanst. 1886. 113; Pol. Journ. **262.** 47—48.)

J. Szilasi, *Über die Diphenylaminreaktion in der Milchanalyse.* (Rep. anal. Chem. **6.** 436.)

Joseph Herz, *Praktische Erfahrungen über die Diphenylaminreaktion in der Milch- und Weinanalyse.* (Rep. anal. Chem. **6.** 360—62. Juli. Würzburg.)

Joseph Herz, *Notiz zur Untersuchung von gepulverten Gewürzen.* 1. Pfeffer; 2. Ceylon-Kardamom; 3. Safran; 4. Vanillezucker. (Rep. anal. Chem. **6.** 362. Würzburg.)

H. Hager, *Zur Unterscheidung von Kakaobutter und Kokosöl.* (Pharm. Ztschr. für Rufsl. **31.** 274; Arch. Pharm. [3.] **24.** 500—1.)

E. Dieterich, *Zur Prüfung des Olivenöles.* (Dieter. Geschäftsber. April 1886; Arch. Pharm. [3.] **24.** 501—2.)

E. Dieterich, *Zur Prüfung des Opiums.* (Dieter. Geschäftsber. April 1886; Arch. Pharm. [3.] **24.** 502.)

Alexander Müller, *Vorarbeiten zur Analyse von Natur- und Kunstbutter.* I. Refraktometrische Fettuntersuchungen bei höheren Temperaturen; 2. Einflufs bezüglich Nachwirkung stattgefundener starker Erhitzung auf die Refraktion; 3. die Löslichkeit verschiedener Fette in Alkohol. (Rep. anal. Chem. **6.** 347—51 und 366—70. Juli. Berlin.)

Joseph Herz, *Nachweis von Alaun im Mehl.* In einem Probierglase wird das zu untersuchende Mehl mit etwas Wasser durchfeuchtet, dann mit einigen Kubikzentimetern Alkohol und einigen Tropfen Campechetinktur (5 g Blauholz zu 100 ccm Alkohol zu 4 p. c.) versetzt und tüchtig geschüttelt, und schliefslich der Cylinder mit gesättigter Kochsalzlösung aufgefüllt.

Gleichzeitig werden Proben von reinem Mehl und innige Gemenge von Mehl mit 0,01, 0,05 und 0,1 p. c. Alaun in gleich grofsen Cylindern ebenso behandelt, um aus der Intensität der Farbe den Alaungehalt des Mehles annähernd schätzen zu können. (Rep. anal. Chem. **6.** 359—60. Juli. Würzburg.)

Hermann Röttger, *Kritische Studien über die chemischen Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht zum Zwecke der Beurteilung der Reinheit.* Vf. fand bei Bestimmung des Extraktgehaltes verschiedener Pfeffersorten in Prozenten nach der indirekten Methode folgende Werte:

	Alkoholextrakt	Ätherextrakt
a. *Schwarzer Pfeffer:*		
1. Singapore I. 1882 . . .	12,303	7,974
2. „ II. 1883 . . .	15,649	10,340
3. Penang I.	15,815	12,117
4. Lampong 1883	19,171	14,224
5. Acheen 1883	16,775	12,174
6. Telicherry 1883	15,488	8,919
7. Singapore III. 1883 . . .	13,281	8,421
8. Penang II. 1883	16,683	11,339
b. *Weifser Pfeffer:*		
9. Penang I. 1883	11,709	8,130
10. Singapore 1883	11,004	10,696
11. Penang II. 1883. . . .	10,070	8,092
12. Coriander Tellicherry 1884 . .	14,663	—
13. Tellicherry 1884	11,897	—

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt uns, wie grofs die Schwankungen im Gehalt der Pfeffersorten an alkoholischem und ätherischem Extrakt sind. Die Extraktbestimmung ist zur Beurteilung der Güte und Reinheit der Pfefferproben des Handels unzuverlässig und hat in den meisten Fällen keine Berücksichtigung zu finden. Soll eine solche Be-

stimmung ausgeführt werden, was in seltenen Fällen unter Umständen geboten erscheinen kann, wenn die mikroskopische Prüfung und die Feststellung der Mineralbestandteile die Beurteilung zweifelhaft gelassen haben, dann darf dieselbe nur nach folgender Methode geschehen: Das Pfefferpulver wird drei Stunden über Schwefelsäure gestellt, sodann zur Bestimmung 5 g abgewogen und mit 90 p. c. Alkohol im Soxhlet'schen Extraktionsapparate ausgezogen, bis der Alkoholextraktrückstand nicht mehr an Gewicht zunimmt, wozu mindestens 38—40 Stunden erforderlich sind. Den Alkohol verdunstet man bei 40°. Das extrahierte Pulver wird in einem tarierten Trockenglase eine Stunde bei 100° getrocknet, dann drei Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Aus dem Gewichtsverluste des Pulvers berechnet man unter Berücksichtigung des Wassergehaltes die Extraktmenge. Die Extraktbestimmung nach der direkten Methode ist nicht anwendbar, da man beim Trocknen des Extraktes stets einen Verlust an ätherischem Öl erleidet.

Folgende Tabelle giebt über den Wassergehalt und die Mineralbestandteile verschiedener Pfeffersorten Aufschlufs. Zur Wasserbestimmung wurde der Pfeffer zuerst fein gepulvert, drei Stunden über Schwefelsäure gestellt und ca. 5 g in einem mit eingeschliffenen Stöpsel versehenen Gläschen bei 100° getrocknet. Es wurde diejenige Wägung als die richtige angenommen, welche vor der durch Oxydation bedingten Gewichtszunahme erhalten wurde.

	Wassergehalt	Mineralbestandteile	100 g Reinasche enthalten		100 g Rohasche enthalten in Salzsäure unlösliche Prozente	Kieselsäure	In Wasser lösliche Phosphorsäure	In Salzsäure lösliche Phosphorsäure	Gesamte Phosphorsäure
			in Wasser unlösl. p. c.	in Wasser löslich p. c.					
Schwarzer Pfeffer:									
Unbekannter Abstammung	13,98	3,75	45,79	54,82	1,93	6,36	0,62	10,47	11,02
„ „	12,78	4,79	36,65	63,82	1,62	1,61	0,25	9,21	9,46
Malabar 1883 . . .	14,70	4,77	45,98	55,05	6,67	1,54	0,11	10,95	11,06
Singapore I. 1882 . .	14,45	3,47	34,97	65,02	8,11	3,31	0,37	10,41	10,79
„ II. 1883 . .	12,62	3,73	37,77	62,22	5,84	1,87	0,51	10,57	11,08
Penang I. 1883 . . .	13,16	4,62	32,31	67,68	13,73	2,32	0,42	11,22	11,64
Lampong 1883 . . ,	13,22	6,42	45,52	54,47	19,85	3,20	0,60	12,57	13,17
Acheen 1883 . . .	13,60	5,17	41,63	58,36	17.61	3,60	0,91	11,79	12,71
Tellicherry 1883 . . .	12,79	4,38	37,05	62,94	2,10	4,85	0,20	8,21	8,42
Singapore III. 1883 . .	13,49	3,72	36,86	63,13	7.60	4,64	0,41	10,53	10,95
Penang 1883 . . .	13,89	4,02	45,81	54,18	3,70	5,85	0,45	9,51	9,97
Weifser Pfeffer:									
Unbekannter Abstammung	13,50	2,41	87,50	12,49	2,03	2,62	—	—	29,34
„ „	13,69	1,09	90,89	10,44	2,04	—	—	—	—
Singapore 1883 . . .	13,74	1,23	85,68	13,89	14,73	1,46	—	—	30,75
Penang I. 1883 . . .	13,68	2,96	91,29	8,70	5,33	2,077	—	—	10,89
Singapore 1883 . . .	13,74	1,12	91,18	8,81	13,97	2,019	—	—	28,69
Penang II. 1883 . . .	14,56	2,67	91,89	8,10	2,17	1,031	—	—	12,69
Coriander Tellicherry 1884 .	12,98	0,83	—	—	—	—	—	—	—
Tellicherry 1884 . . .	13,84	1,07	—	—	—	—	—	—	—

Wie man sieht, ist eine überraschende Übereinstimmung in den Resultaten der Wassergehaltsbestimmung vorhanden. Die Zahlen bewegen sich bei dem schwarzen Pfeffer zwischen 12,6 und 14,7 p. c., bei dem weifsen Pfeffer zwischen 12,9 und 14,5 p. c. Es dürfte daher geboten erscheinen, die Bestimmung des Wassergehaltes bei der Untersuchung des Pfeffers in die Zahl der notwendigen Bestimmungen aufzunehmen. Die Asche scwankt bei schwarzem Pfeffer zwischen 3,4 und 6,4 p. c., bei weifsem Pfeffer zwischen 0,8 und 2,9 p. c. Einzelne Pfeffersorten enthalten einen hohen Eisen- und Mangangehalt (Fe_2O_3 schwankt zwischen 0,9 und 2,2 p. c., Mn_2O_3 zwischen 0,21 und 0,89 p. c. der Asche).

Auffallend ist weiter der hohe Kaligehalt des schwarzen Pfeffers (27,39—34,72 % der Asche) gegenüber dem weifsen (5,10 und 7,15 % der Asche). Das nähere Studium der Mineralbestandteile berechtigt zu dem Ausspruche, dafs eine eingehendere Untersuchung

derselben in vielen Fällen zur Beurteilung der Güte und Reinheit von Pfefferproben benutzt werden kann. In solchen Fällen würde es sich empfehlen, zunächst den in Wasser löslichen und unlöslichen Teil festzustellen, und sodann in der wässerigen Lösung auf Phosphorsäure (speziell beim weiſsen Pfeffer) und auf Kalium, in dem in Wasser unlöslichen Teile, beim schwarzen Pfeffer besonders, auf den Phosphorsäuregehalt Rücksicht zu nehmen. Wie beim Extrakt wird auch hier bestätigt, daſs die Zusammensetzung der Mineralbestandteile sehr variieren kann.

Zur Piperinbestimmung ist die von Cazeneuve und Caillol (Journ. Pharm. Chim. [4] **25**. 421) empfohlene Methode die zweckmäſsigste, wiewohl das gewonnene Piperin keineswegs als absolut rein bezeichnet werden darf.

Es wurde nach diesem Verfahren an Piperin, resp. Piperin und Harz gefunden in:

Schwarzem	Singaporepfeffer	1882	5,86 p. c.
„	„	1883	5,82 „
„	Penangpfeffer	1883	7,02 „
„	Lampongpfeffer	1883	4,94 „
weiſsem	Singaporepfeffer	1883	5,80 „
„	Penangpfeffer		4,3 „
„	Pfeffer ohne Bezeichnung		3,9 „

Der Piperingehalt der Handelssorten des Pfeffers geht nicht unter 3 p. c. herunter.

Zur Beurteilung der Methode von Lenz (**85**. 70) wurden verschiedene Pfeffersorten auf ihren Gehalt an reduzierendem Zucker geprüft und Resultate erhalten, welche die von Lenz erhaltenen im allgemeinen bestätigen.

Was den Stickstoffgehalt des Pfeffers anbetrifft, so schwankt derselbe bei den schwarzen Sorten zwischen 1,73 und 2,01 p. c., bei den weiſsen zwischen 1,57 und 1,99 p. c.

Auf grund der gewonnenen Resultate muſs angegeben werden, daſs bei der Prüfung von Pfeffer des Handels die mikroskopische Prüfung, die Bestimmung des Gehaltes an Asche und Wasser ausgeführt werden muſs. (Arch. f. Hygieine **4**. 183—228. Laborat. f. angewandte Chem. der Univ. Erlangen.)

Sell, *Über Kunstbutter, ihre Herstellung, sanitäre Beurteilung und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von Milchbutter.* Diese sehr eingehende Abhandlung bespricht zunächst die *Herstellung der Kunstbutter* und dann die *sanitäre Beurteilung* derselben.

Aus dem im zweiten Teile Gesagten ergiebt sich folgendes:

1. Die aus dem Fett gesunder Tiere dargestellte Kunstbutter giebt, abgesehen von einer vielleicht etwas geringeren Verdaulichkeit, im Vergleich zur Milchbutter im allgemeinen keine Veranlassung zu der Annahme, daſs sie auf die menschliche Gesundheit nachteilig einwirken könne.

2. Es besteht der Verdacht, daſs ein Teil der im Handel vorkommenden Kunstbutter aus solchen Materialien und nach solchen Fabrikationsweisen dargestellt wird, welche die Gefahr einer Übertragung von Krankheiten, mögen dieselben durch pflanzliche Krankheitserreger oder durch tierische Parasiten erzeugt sein, auf den Menschen mit Sicherheit nicht ausschlieſsen.

3. Es besteht der Verdacht, daſs ein Teil der Kunstbutter aus ekelerregenden Materialien dargestellt wird. Es ist hiernach zu wünschen, daſs der Verkehr mit Kunstbutter geregelt wird; allein das Material reicht für jetzt nicht aus, um daraufhin ausschlieſslich vom sanitären Standpunkte aus einschneidende Anordnungen genereller Art zu treffen. Die aus wirtschaftlichen Gründen vorgeschlagene Kennzeichnung der Verkaufsstellen von Kunstbutter und der letzteren Ware selbst dürfte zur Zeit auch den Rücksichten auf die öffentliche Gesundheitspflege im allgemeinen Rechnung tragen. Denn es würde dadurch jedermann ermöglicht werden, zwischen den äuſserlich oft nicht unterscheidbaren Warengattungen zu wählen, mithin die Kunstbutter nicht zu solchen Zwecken zu verwenden, bei welchen jede Gefahr einer vielleicht auch noch so geringen Gesundheitsschädigung zu vermeiden ist.

Das dritte Kapitel liefert eine ausführliche Übersicht der Mittel zur Unterscheidung zwischen Kunst- und Milchbutter, wobei die Litteratur bis in die jüngste Zeit berücksichtigt wird, und zerfällt in A. Physikalische Untersuchungsmethoden: 1. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, 2. mikroskopische Prüfung, 3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes und 4. Prüfung der Butter, resp. des Fettes mit dem Refraktometer von Abbe, und B. chemische Untersuchungsmethoden.

Bei Betrachtung des vorhandenen Materials ergiebt sich, daſs sichere Unterscheidungsmerkmale zwischen Kunst- und Milchbutter zwar angegeben werden können, für die Praxis liegen jedoch die Verhältnisse nicht so einfach, als man auf den ersten Blick glauben könnte.

Das Verfahren nach REICHERT-MEISSL ist ein derartiges, dafs dasselbe nur von einem Chemiker unter einem nicht unbeträchtlichen Aufwande von Zeit und Geschicklichkeit im Laboratorium zu Ende geführt werden kann. Es eignet sich weder für die Kontrolle an der Grenze durch Zollbeamte, noch für diejenige des Marktverkehrs, für welche beiden letzteren man leider ein einfaches und absolut sicheres Verfahren bisher nicht kennt, trotzdem es an zahlreichen, dahin zielenden Versuchen von seiten angesehenster Fachmänner nicht gefehlt hat. Immerhin besitzen wir aber auch nach den Erfahrungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 100° eine Unterscheidungsmethode, der ein Wert zur Orientierung nicht abgesprochen werden kann.

Das Verfahren ist so wenig kompliziert, dafs es auch von Nichtchemikern ohne besondere Schwierigkeiten zu erlernen sein dürfte, wie die Erfahrungen auf dem verwandten Gebiete der Milchkontrolle durch Beamte der Polizei beweisen. Selbstverständlich müfste für den Fall seiner Einführung in die Praxis die Art seiner Ausführung bis in alle Einzelheiten auf das genaueste angegeben und dafür Sorge getragen werden, dafs die Senkspindeln richtig sind und einer regelmäfsigen sachverständigen Kontrolle auf ihre Brauchbarkeit unterzogen werden. Ebenso wichtig ist es auch, den ausführenden Beamten auf den nur relativen Wert der Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 100° unter ausdrücklicher Betonung des Umstandes aufmerksam zu machen, dafs eine endgültige Entscheidung in zweifelhaften Fällen nur durch den geübten und sachverständigen Chemiker herbeigeführt werden kann.

Der im Auszug hier mitgeteilte Aufsatz ist im wesentlichen das technische Material zur Begründung des Gesetzentwurfes, welcher behufs Regelung des Verkehrs mit Kunstbutter dem Bundesrat vorgelegt worden ist.) (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1. 481—528.)

Kleine Mitteilungen.

Verfälschung von Käse, von FICKERT. Der Käse bietet nur selten das Objekt von Verfälschungen, und wenn vor einiger Zeit die Tagespresse berichtete, dafs eine Berliner Handlung denselben mit Urin übergossen habe, damit er rascher den eigentümlichen Geruch und Geschmack annehme, so steht dieser Fall wohl ganz vereinzelt da. Um so bemerkenswerter dürfte die vor dem Schöffengerichte zu Frankenberg in Sachsen zur Verhandlung gekommene Verfälschung mit gekochten und zerkleinerten Kartoffeln sein. Dieses Zusatzes wird schon von PAPPENHEIM gedacht, und zwar für Käse, welcher lediglich für die eigene Haushaltung, aber nicht für den Handel bestimmt ist. Als gesundheitsschädlich dürfte sich dieser Zusatz kaum erweisen, aber doch als eine Verfälschung im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelsgesetzes vom 14. Mai 1879.

Gelegentlich der Revision eines Gerichtsgefängnisses wurde unter den Nahrungsmittelvorräten eine Anzahl Quarkkäse vom Käsefabrikanten G. in L. vorgefunden. Dieselben erregten den Verdacht auf Kartoffelzusatz. Dieser bestätigte sich denn auch durch die Untersuchung mittels einer Jod-Jodkaliumlösung und durch das Mikroskop. Die Angelegenheit gelangte nach geschehener Anzeige zur Verhandlung vor das Schöffengericht. Der Käsefabrikant war geständig, dafs er auf 300 Pfund von den Landwirten der Umgegend für 8—10 Pfg. pro Pfund zusammengekauften Quark, d. i. den festeren Rückstand von spontan beim Stehen in der Wärme sauer gewordener und zusammengeschlickerter Milch, 20 Pfund gekochte, geschälte und zerkleinerte Kartoffeln zufüge, und zwar nicht in der Absicht, um sich Vermögensvorteile zu verschaffen, sondern um den Käse schmackhafter zu machen und rascher der Reife zuzuführen. Seine Kunden seien auch so daran gewöhnt, dafs sie im Sommer, wo der Kartoffelzusatz unterblieb, die alte Qualität vermifsten.

Ferner führt der Angeklagte zu seiner Entschuldigung an, dafs er das Käsemachen nicht anders gelernt, auch nie anders gesehen habe, und dafs dies allerwärts so gemacht würde. Sein Fabrikat habe er als Quarkkäse in den Handel gebracht.

Als zugezogener Sachverständiger hatte FICKERT zugegeben, dafs allerdings in Käsen aus der Umgegend schon öfter Kartoffelzusatz gefunden, dafs aber in dem aus wirklichen Molkereien stammenden Käse dieser Zusatz trotz häufiger Untersuchung nie gefunden worden sei. Der Nährwert des Käses, wodurch sein allgemeiner Gebrauch als Nahrungsmittel begründet sei, beruhe auf seinem hohen Gehalt an eiweifsartigen Körpern, an Stickstoff. Dieser betrage ca. 30 p. c., während die Kartoffel höchstens 2 p. c. davon enthalten. Zusatz von Kartoffel verringere also den Nährwert ganz bedeutend, abgesehen davon, dafs dieselben eine nicht geringe Menge Wasser bänden und so den Käse noch wertloser machten.

Das Schöffengericht verurteilte den Angeklagten auf Grund des § 10 des Nahrungsmittel-

gesetzes vom 14. Mai 1879 zu 100 Mark, und seine Frau, welche bei der Zubereitung und dem Verkaufe mit hilft, zu 50 Mark Strafe. (Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege. **18.** 523; Rep. anal. Chem. **6.** 486—87.)

Zur Verwertung von Abfallsäuren der Teer- und Mineralölfabriken. D. P. der Chemischen Fabrikaktiengesellschaft zu Hamburg. Um die bei der Reinigung der Braunkohlenteeröle, des Erdöles u. dgl. verwendete Schwefelsäure wieder zu gewinnen, wird die Säure nach dem Abziehen aus den Wäschern sobald wie möglich mit Wasser verdünnt, wobei die Menge des Wassers zwar je nach der Natur der Abfallsäure in gewissen Grenzen wechselt, in der Regel aber so bemessen wird, daſs sie der in der Abfallsäure enthaltenen konzentrierten Schwefelsäure dem Volum nach gleichkommt. Man erhält dann zwei Schichten. Die untere Schicht wird, wenn sie als freie Säure Verwendung finden soll, durch Waschen mit phenolartigen Stoffen (Kreosot, Carbolsäure) von den darin noch gelösten organischen Substanzen befreit und stellt hierauf eine nahezu wasserhelle Flüssigkeit dar, welche unmittelbar beispielsweise zum Zersetzen von Phenol- und Cresolnatron Verwendung finden kann. Will man sie dagegen zur Herstellung von schwefelsaurem Ammonium verwenden, so versetzt man sie mit etwas Anilin, Pyridin oder Chinolinbasen und neutralisiert mit Ammoniak. In den leichten Ölen des Steinkohlenteeres finden sich derartige Basen, wie sie der Prozeſs erfordert, in ausreichender Menge, so daſs gegebenen Falles die in Rede stehende Schwefelsäure anstatt mit freien Basen mit einer geeigneten Menge rohen Leichtöles, welches an die Säure nur die Teerbasen abgiebt, gewaschen werden kann.

Die obere, aus Sulfosäuren und Kohlenwasserstoffen bestehende Schicht, welche bei der erwähnten Verdünnung der Abfallsäure mit Wasser auf der Schwefelsäure aufschwimmt, wird mit gröſseren Mengen Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug enthält vorzugsweise Sulfosäuren, aus deren Ammoniaksalzen, wie bekannt, durch trockene Destillation die denselben zu Grunde liegenden Kohlenstoffverbindungen zurück erhalten werden können, während die zurückbleibenden harzigen und öligen Körper aus Kohlenwasserstoffen bestehen, welche, in ihren Eigenschaften den hochsiedenden Teerölen nahestehend, wie diese zu bekannten Zwecken Verwendung finden können. (Pol. Journ. **261.** 552.)

Inhalt: Barenthin, C., Jodaddition der äther. Öle 955. — Beckurts, H., Erkennung der Alkaloide 949. — Bente, F., Phosphorsäurebestimmung 948. — Bornträger, A., Bestimm. der Weinsäure 955. — Bruhns, G., Bestimm. des Invertzuckers 955. — Dieterich, E., Prüf. des Olivenöles 956; Prüf. des Opiums 956. — Fickert, Verfälsch. von Käse 959. — Finkener, Elaïdinreaktion 955. — Fischer, E., und F. Penzoldt, Über noch wahrnehmbare Gewichtsmengen stark riechender Stoffe 947. — Focke, Abscheid. des Strychnins und Morphins aus Fettsubstanzen 951. — Focke, H., Mikroskop. Untersuch. von Gespinnstfasern 948. — Georges, Nachw. der Peptone 951. — Girard, H., Trennung von Zinn und Antimon 949. — Hager, H., Untersuch. von Kakaobutter und Kokosöl 956. — Herz, J., Untersuch. fetter Öle 955; Diphenylaminreaktion in der Milch- und Weinanalyse 956; Untersuch. von gepulv. Gewürzen 956; Nachw. von Alaun im Mehl 956. — Hilger, A., Forensische Chemie 955. — v. Jaksch, R., Lipacidurie 945. — Kellner, O., und S. Kakizaki, u. M. Matsuoka u. T. Yoshii, Seidenspinner 945. — Kremel, A., Prüf. der Balsame, Harze u. Gummiharze 950. — Landwehr, H. A., Fällung d. Dextrine durch Eisen 954. — Lister, Neues Antiseptikum 947. — Lunge, G., Sprengstoffe 948. — Minkowski, O., Synthese d. Fettes aus Fetts. im Organism. 947. — Moore, R. W., Prüf. der Butter auf Rübenfarbe 950. — Müller, A., Natur- und Kunstbutterprüf. 956. — Müller, G., Best. des Oxyhämoglobins 954. — Nencki, M., Spaltung der Säureester der Fettreihe im Organism. 945. — Niederstadt, B. C., Prüf. v. japanes. Pfefferminzöle 950. — Pfeiffer, Th., Bestimm. d. Stickst. der Stoffwechselprodd. 947. — Pflüger, E., Best. d. Harnstoffes 954. — Quantin, H., Best. d. Sulfate 948. — Röttger, H., Untersuch. der Pfefferfrucht 956. — Rudeck, E., Best. des Ozons 948. — Schädler, C., Prüf. v. Sesamöl im Olivenöle 950. — Sell, Kunstbutter 958. — Sprenger, Analyse von Eisen und Stahl 949. — Stutzer, A., und O. Reitmair, Trinkbranntweine 951. — Szilasi, J., Diphenylaminreaktion in der Milchanalyse 956. — Tappeiner, H., Hippursäurebildung 945. — Thierfelder, H., Caseïnpeptone 946. — Traube, J., Fuselbestimm. 954. — Verwertung von Abfallsäuren der Teer- und Mineralölfabriken 960. — Wolf, Fr., Best. des Invertzuckers im Rohzucker 955. — Volpert, F., Best. des Invertzuckers 955.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig, Lessingstraſse 5.

Im Verlage von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig ist erschienen:

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. In Lieferungen je M 1. 80 Pf. Zu beziehen durch jede Buchhandlung. Lieferung 20 ist soeben erschienen.

Einbanddecken für Bd. I. sind zum Preise von M 2. durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Siebzehnter Jahrgang. 1886.

I. Autoren-Register.

Abney und Festing (R.), Chromatische Photometrie 902.
Adam (P.), Einw. von Chloriden auf das Diphenyl 823.
Adrian, Piliganin 578.
Aducco (V.) und Mosso (U.), Therapeut. Anw. des Fahlberg'schen Saccharins 970.
Alen (J. E.), α-Oxazonaphtalin-α-sulfonsäure 233.
Alexejeff (P.), Nitroverbindungen der Fettreihe 764.
Alibegoff (G.), Uranverbindungen 643. — Trennung des Urans von den alkalischen Erden 649.
Allain-Le Canu (J.), Verb. von Essigäther mit Chlormagnesium 212. — Phenolsulfonsäuren 820.
Allen (J. H.), Verseifung von fetten Ölen 874.
Allihn (F.), Rückflufskühler 426.
Amagat (E. H.), Atomvolum des Sauerstoffs 530.
Amat (L.), Pipette zur Best. des spec. Gew. von Flüssigkeiten 514.
Amthor (C.), Glycerinbest. 441.
Amthor (K.), Reine 1884er Elsässer Weine 748.
Andés (L. E.), Holzbeizen 347.
André, siehe: Berthelot.
André (G.), Verbindungen des Acetamids mit den Metallchloriden 195. — Einw. von Ammoniak und Wasser auf Chloroform 306. — Einw. von Wasser und Ammoniak auf Methylenchlorid 692.
Andreasch (R.), Sulfhydantoïne 71. — Chloressigsulfonsäure 760.
Andrews (C. W.), siehe: Norton.
Anschütz (R.), Darst. aromat. Kohlenwasserstoffe 360.
Anschütz (R.) und Rowig (E), Einw. von Salpetersäure auf das unsymmetrische Dimethyläthan 797.
Anschütz (R.) und Wirtz (Q.), Zersetzung aromatischer Fumarsäureäther 390.
Armstrong (H. E.), Einw. des elektr. Lichts auf chemische Verbindungen 354. — Gegens. Einw. von Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff 549. — Einw. von Metallen auf Säuren 567.
Armstrong (H. E.) und Miller (A. K.), Zersetzung und Bildung von Kohlenwasserstoffen 449.
Arnaud (A.), Carotin 553. — Cholesterin in der Mohrrübe 574.
Arnell (K.), Einw. von Schwefelsäure auf β-Monochlornaphtalin 213.
Arnold (C.), Stickstoffbestimm. nach Kjeldahl 337. 858.
d'Arsonval (A.), Apparat zur Aufzeichnung der von einem lebenden Wesen entwickelten Calorien 426.
Arth (G.), Eigensch. der Urethane der Fettreihe 435. — Mentholderivate 535.
v. Asbóth (A.), Stickstoffbestimm. nach Kjeldahl 161.
Aston (E.) und Pickering (Sp. U.), Doppelsulfate 84. 467.
Athanasesco, Krystallis. basische Sulfate des Eisens 666.
Auer, Gasglühlicht 462.
Austen (P. T.) und Smith (Fr. S.), Dinitrosulfocyanbenzol 820.

Backeland (L.), Oxydation der Chlorwasserstoffsäure 789.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. gelber Farbstoffe 704.

Baer (A.), Verunreinigung des Trinkbranntweins 27.
Bärtling (Fr.), Milchanalyse 844.
Bässler (A.), Hydrochinon 671.
Baessler (P.), Assimilation des Asparagins durch die Pflanze 806.
Bailey (G. H.), Trennung und Bestimm. des Zirkons 172. — Koppit 202. 675. — Best. des Zirkons 451. — Apparat zur Best. der Zersetzungstemperaturen von Salzen 656. — Best. von Zirkon durch Wasserstoffsuperoxyd 682.
Baker (R. W.), Beryll von Amelia, Virginia 202.
Balbiano (L.), Monobromanissäure 38.
Balland, Brotbereitung 223.
Ballo (M.), siehe: Nienstädter.
v. Bandrowski (E.), Oxydation des Diphenylamins 919.
Barbier (P.) und Roux (L.), Einw. der Wärme auf Ketone 675.
Bardwell (F. L.), Einw. von Isobuttersäure auf Anilin 12. — Siehe: Norton.
Barenthin (C.), Jodaddition der ätherischen Öle 955. — Knodalin 896.
Barth (M.), Glycerinbest. bei der Weinanalyse 504.
Barthel, Einfacher Extraktionsapparat 515.
Bartoli (A.) und Papasogli (G.), Elektrolyse der Phenollösungen 37. — Oxydationsprod. des Kohlenstoffs 213. — Synthese der Mellithsäure 391; Mellogen 391.
Bartoli (A.) und Stracciati (E.), Kohlenwasserstoffe des amerikan. Petroleums 361. — Berechnung der Ausdehnung der Flüssigkeiten 401.
Bassett (H.), Einw. von Schwefelsäure auf Zinn 343.
Bassett (H.) und Fielding (E.), Über die Einw. von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jodtrichlorid 851.
Battut (L.), Ammoniak in der Rübe 725.
Baubigny (H.), Umw. der Amide in Amine 794.
Bauer (A.) u. Hazura (K.), Hanfölsäure 668.
Bauer (F.), siehe: Elbs.
Bauer (R. W.), Arabonsäure 643.
Baumann (A.), Best. des Ammoniakstickstoffs 858.
Baumann (E.), Aromat. Verbb. im Harn 284.
Baumert (G.), Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen 236. — Kalifornische Weine 826.
Bayer (K. J.), Bestimm. der Thonerde 124. 682.
Bayley (Th.), Analyse von Legierungen und Mineralien 682.
Beasley, Entphosphorungsverfahren im Puddelprozeſs 702.
Beaumetz, siehe: Dujardin-Beaumetz.
v. Becker (F.), Behandlung der Leclanché-elemente 943.
Beckmann (E.), Nachw. des Atropins 603.
Beckurts (H.), Prüf. von Cocaïnum hydrochloricum 412. — Kaliumpermanganat als Reagens auf Alkaloide 742. — Best. der Carbolsäure 861. — Best. des Phenols 861. — Prüf. von Acid. carbol. liqu. 861. — Einw. von Chlorwasser auf Brucin 8.. — Ausmittelung der Alkaloide 894. — Farbenreaktionen zur Erkennung der Alkaloide 949.
Beckurts (H.) und Freytag (W.), Prüfung des Jodkaliums 454. 490. — Durch Chlorjodbewirkte Färbung der Stärkelösung 445.
Beckurts (H.) und Rougemont (W.), Prüfung der Salpetersäure und des Natronsalpeters 445.
Beebe (A. L.), Reduktion von Ferrilösungen 601.
v. Beetz (W.), Galvanische Trockenelemente 129.
Béhal (A.), Nachw. der Salpetersäure und Chlorsäure 124.
Behrend (R.), Synthese von Körpern der Harnsäurereihe 123. — Substituierte Harnstoffe 452.
Behrens (Th. H.), Mikrochemische Mineralanalyse 601.
Behrens (W.), Winkel's Mikrometerokular 43. — Bernsteinlack zum Verschliefsen mikroskop. Präparate 43.
Beiersdorf (P.), Löslichkeit von Kautschuk in Äther 656.
Beilby (G. T.), Reinigung von Paraffinöl 16.
Bein (S. H.), Asphaltanalyse 204. — Indirekte Fluorbestimmung 330. — Bestimm. des Zinks 740.
Belky (J.), Wirk. der gasförmigen Gifte 8..
Bell (L.), Optische Eigenschaften der Äpfelsäure und Weinsäure 118. 760.
Bellamy (F.), Urometer 328.
Bellenot (G.), siehe: Perkin.
Bellier (J.), Bestimm. des Sulfofuchsins im Wein 845.
Bellmann (Th.), siehe: Meyer.
Bensemann (R.), Unters. der Fette 381. — Kuhbutterfett 412. — Extraktion von Alkohol etc. 677. — Absorptionsvorlage 6..
Bente (F.), Phosphorsäurebest. 948.
Berdez (J.) und Nencki (M.), Farbstoff der melanotischen Sarkome 889.
Berendes (K.), Pharmacie bei den alten Kulturvölkern 411.
Berg (A.), siehe: Klein.
Berger (F.), Holzbeizen 927.
Bergmeister und Ludwig (E.), Apomorphin 111.
Bernthsen (A.), Methylenblaugruppe 137. — Toluylenrot 818.
Bersch (J.), Altmachen von Likören 208. — Tresteressig 381.
Berthelot, Antimonsulfid 130. — Multiple Zustände des Antimonsulfürs 133. — Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Antimonsäure 130. — Chemische Neutralität der Salze 177. — Phosphortrifluorid 178. — Best. des organischen Kohlenstoffs in Bodenarten 460. — Zersetzung der Ammoniaksalze durch Basen 610. — Über die Zucker 835. — Chemie der Ägypter 898. — Reaktion zwischen Ammoniak und Magnesiumsalzen 900.

Berthelot und André, Stickstoffverbb. des Regenwassers 461. — Bildung von Oxalsäure bei der Vegetation 473. 475. — Ammoniak im Boden 500. 502. — Bildung der Nitrate in den Gewächsen 582. — Best. des Ammoniaks im Boden 726. — Verdrängung des Ammoniaks 740. 799. — Spannung des trocknen Ammoniumdicarbonats 867. — Zersetzung desselben 868.
Berthelot und Guntz, Absorption von Chlor durch Kohle 115.
Berthelot und Vieille, Verbrennungs- und Bildungsformen fester Kohlenwasserstoffe 562. — Verbrennungswärme der Zuckerarten 564.
Berthelot und Werner, Bromsubstitutionsprodukte der Phenole 177. — Isomerie in der aromatischen Reihe (Neutralisationswärme der mehratomigen Phenole) 177. — Isomerie in der aromatischen Reihe 268.
Beyer (C.), Einw. von Aceton auf Anilin 311. — α-γ Dimethylchinolin 578.
Bichat (E.), Spaltung von optisch inaktiven Säuren 365.
Biel (J.), Eiweifsstoffe des Kumys und Kefirs 407. — Kefir 845.
Bikfalvi (K.), Wirk. des Alkohols, Kaffee, Thee etc. auf die Verdauung 215. — Darst. der Häminkrystalle 499.
Billwiller (J. S.), Gerben von Häuten mit Thonerdesulfat 783.
Binder, Manganbister 332.
Bird (M.), Chlorit von Albemarle Co., Virginia 202.
Bischof, Kadaveralkaloide 14.
Bischof (C. A.) und Rach (C.), Hydropyrocinchonsäure 761.
Bissinger und Henking (H.), Beurteilung von schwarzem, gemahlenem Pfeffer 221.
Bizzarri (D.), Bildung der Oxycumarine 552.
Blackburn (D.), Wasserdichtmachen von Papier 256.
Blarez (C.), Bestimm. von Wasserstoffsuperoxyd 328. — Charakterist. Reaktion des Sulfofuchsins 412. — Acidität der tier. Flüssigkeiten 691. — Acidimetrische Bestimm. der schwefligen Säure 746. — Sättigung von Arsensäure 850.
Blarez (Ch.) und Denigès (G.), Unterscheidung der Teerfarbstoffe und Pflanzenfarbstoffe 742.
Blomstrand (C. W.), Hainstädter Thone 642.
Blondlot (R.), Transport von Kupfer (Stickstoffkupfer) 182.
Blound (B.), Calciumborat 906.
Bloxam (A. G.), Löslichkeit des Schwefels in Alkohol 417.
Bloxam (C. L.), Darst. von Ferraten 661. — Best. von Calcium bei Gegenwart von Strontium 812. — Calcium und Ammoniumarseniat 852. — Calciumarseniate 852.
Blumenthal (M.), Darst. reiner nichtorganisierter Fermente 512.
Blyth (A. W.), Desinfectionsmittel 784.
Boas (J.), siehe: Ewald.
Boasson (J. B.), Darst. von violetten und blauen Farbstoffen 447.
Bockai (A.), Physiol. Wirkung des Paraldehyds 622.
Bodenbender[1] (H.), Bestimm. des Invertzuckers 413.
Bodländer (G.), Analyse der Peptone 892.
Boehm (J.), Kreislauf der Säfte 499. — Nährstoffe der Pflanzen 500.
Böhme (R.) und Külz (E.), Giftiger Bestandteil der Morchel 735.
Börnstein (E.), Einw. von Quecksilberoxyd auf Glycerin 186. — Siehe: Herzfeld.
Bohland (K.), Bestimm. des Stiffstoffs im Hundeharn 539.
Bohlig (E.), Unters. der Biere 413. — Eindampfen durch den Leidenfrost'schen Tropfen 748.
Bohr (Chr.), Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes 807.
Boisbaudran, siehe: Lecoq de Boisbaudran.
Bokelberg, Bower-Barff'sches Rostschutzverfahren 768.
Bolton (H. C.), Darst. von Kalium- und Natriumsuperoxyd 661.
Bolton (M.), Verh. der Bakterien im Trinkwasser 732.
Boltzmann (L.), Unters. des Euchlorins 354. — Bunsen's Eiskalorimeter 354.
Bonnier (G.), Wärmeentwickelung bei der Vegetation 313.
Bonnier (G.) und Mangin (L.), Respiration der Pflanzen 151. — Chlorophyllwirkung im Ultraviolett 201. — Atmung der Pflanzen 394.
Bornträger (A.), Best. der Weinsäure 955.
Bornträger (H.), Kondensation der Schwefelsäure in den Bleikammern 106. — Der Gloverturm in der Schwefelsäurefabrikation 445.
Bosetti (E.), Lackmoid als Indikator 738.
Bosshard (E.), siehe: Schulze (E.).
Bouchard (Ch.), Gifte, welche normal im Organismus existieren 409.
Bouchardat (G.) und Lafont (J.), Umwandlung des Terpentinöls in inaktives Terpilen 146. — Neue Synthese des inaktiven Borneols 197. — Einw. von Essigsäure auf Terpentinöl 218. — Bildung eines vom Terpentinöl derivierenden einatomigen Alkohols 312. — Inaktives Terpinol 797.
Bouilhon (E.), Best. des Trockenextrakts vom Wein 892.
Bourbouze, Aluminiumlegierung 572.
Bourgeois (E.), siehe: Spring.
Bourgeois (L.), Krystallisierte Barium- und Strontiumtitanate 692.
Bourquelot (Em.), Zusammens. und Gärung des Invertzuckers 10. — Alkoholgärung eines Gemenges zweier Zucker 931. — Verdauung der Fette 155.
Boutroux, Saure Gärung der Glykose 459.
Bowsilate Company in Albany (New York), Verarbeit. von Alkalisilikaten 382.

Brenstein, Natrium bromatum 656.
Breslauer (M.), Chem. Beschaffenheit der Luft von Brandenburg a. H. 661.
Brewing (F.), Prüfung der Bedeutung chem. Reizmittel für das Entstehen von Eiterung 810.
Brieger (L.), Basische Produkte in der Miesmuschel 198.
Brierley (J. D.), Neue Vanadinverbindungen 70. 572.
Brin (A.), siehe: Brin (L.).
Brin (L.) und Brin (A.), Gewinnung von Sauerstoff 445.
Broekema (L.) und Mayer (Ad.), Fütterungsversuche mit Heu 524.
Brothers (H. E.), siehe: Smith.
Brown (A. J.), Bacterium aceti 200. 697. — Essigferment, welches Cellulose bildet 699.
Brown (G.), Chemisches Laboratorium der Universität Virginia 202.
Brown (H. F.) und Morris (G. M.), Einw. von Diastase auf Stärke 150.
Browne (G. M.), siehe: Michael.
Brüning, siehe: Farbwerke.
Bruhns (G.), Best. des Invertzuckers 955.
Brunnemann (C.), Bestimm. der Phosphorsäure in Thomasschlacken 170.
Brunner (Ph.), siehe: Skraup.
Buch (K.), siehe: Zega.
Buchner (E.), Spaltpilzgärungen 13.
Bütschli (O.), Glykogenartige Körper in den Gregarinen 201.
Buisine (A.), Schweifswässer 939.
Buisine (B. A.), Wollschweifs vom Schaf 761.
Bungener (H.), Bitterstoffe des Hopfens 627.
Bunte H.), Geruch des Leuchtgases 396. — Versuche mit Gaskohle über den Verlauf des Destillationsprozesses 396.
Burkhardt (G.), Bestimm. der Alkalität bei der Zuckerfabrikation 59. — Apparat zur Bestimm. der Kohlensäure in Saturationsgasen 372. — Zuckergehalt einiger Ölkuchen 937.

Cahn (A.), Der Magensaft bei akuter Phosphorvergiftung 886. — Die Magenverdauung im Chlorhunger 886.
Caldwell (G. C.) und Parr (S. W.), Best. des Milchfettes 441.
Calman (A.), siehe: Perkin.
Calmels (G.), siehe: Hardy.
Caméré, Mineralwasser von Chatel-Guyon 370.
Canu, siehe: Allain Le Canu.
Canzoneri (F.) und Spica (G.), Acetyl-β-Imidobuttersäureäther 532. — Tetramethylpyridin 537.
Carette (H.), Oxydation der Sebacinsäure 118. — Oxydation der Fettsäuren 363.
Carles (P.), Prüfung der ätherischen Öle 125.
Carnelley (D.), Chemisches Gesetz 354.
Carnelley (Th.) und Schleselman (J.), Amidodiphenylsulfonsäure 392. 795.
Carnot (A.), Mangankupfer 286. — Bestimm. von Kupfer, Kadmium, Zink, Nickel und Kobalt 379. 380. — Trennung des Arsens von Antimon und Zinn 740. 799.
Carter (O. C. S.), Verfälschte Öle 44.
Castner (H. Y.), Darst. der Alkalimetalle 941.
Causse, Einw. von Kupfer auf wässerige Lösungen von schwefliger Säure 84. — Trennung der Halogene 329. — Verb. des Chlorals und Resorcins 762.
Cavazzi (A.), Antimoniate des Wismuts 468. — Einw. von Phosphorwasserstoff auf Goldchlorid 569.
Cay, siehe: Mac Cay.
Cazeneuve (P.), Sulfofuchsin in den Weinen 101. — Nachw. von Teerfarbstoffen im Wein 172. — Nitrocampher 823.
Cervello (V.), Adonis cubaniana 535.
Chabrié (C.), Fluosilikate des Aluminiums und Berylliums 771.
Chappuis (J.), siehe: Vincent.
Chase (R. L.), Äthylorthotoluidine 12. — Siehe: Norton.
Chatelier, siehe: Le Chatelier.
Chautard (P.), Nachw. von Aceton 173. — Jodaldehyd 194. — Siehe: Clermont.
Chemische Fabrikaktiengesellschaft zu Hamburg, Verwertung von Hefenwässern 960.
Chevalier (Josephine), Chem. Unters. der Nervensubstanz 284.
Chibret und Izarn, Nachw. der Alkaloide 540.
Chittenden (R. H.) und Smith (H. E.), Diastat. Wirk. des Speichels 314. 407.
Chludzinsky (W.), Eigensch. des Wollhaares 750.
Christensen (O. T.), Chemie des Mangans und Fluors 612. — Atomgewicht des Fluors 613.
Ciamician (G.) und Silber (P.), Darst. von Tetrajodpyrrol (Jodol) 385.
Citron, siehe: Weyl.
Citron (H.), Mucin im Harn 775.
Clairmont (Ph.) und Chautard (P.), Verb. des Chinons mit den Phenolen 522.
Clarency (A.), Verfälschung des Bienenwachses 174.
Classen (E.), Extraktion von Vanadium aus Magnetit 468.
Claussnitzer (C.), Photochemigraphisches Verfahren 60.
Clêve (P. T.), Didymverbindungen 69. — Samarium 182. — Verbb. des Samariums 237. — Einw. des Benzaldehyds auf Hydrazobenzol 233. — Samarium 293.
Cloëz (Ch.), Chlorderivate des Acetons 931.
v. Cochenhausen (E.), Reinigung des Wassers 779.
Coleman (J. J.), Verw. von Eisen zu galv. Batterien 514.
Collie (N.), siehe: Leeds.
Coloriano, Staurolith 41. — Bildung der Nickelarseniate 342 — Krystallis. Arseniate 595. 691. — Basisches Kupferarseniat 595.

Colson (A.), Einige Annäherungen zwischen Chemie und Physik 660. — Derivate des Hexamethylbenzols und Durols 720.
Colson (A.) und Gautier (H.), Neue Chlorierungsmethode 20. 85. — Xylolderivate 387. — Einw. von Kohlenwasserstoffen auf Phosphorpentachlorid 520.
Combes (A.), Reaktion des Aluminiumchlorids 907.
Coninck, siehe: Koninck.
Coombs (C.), Käufliche Pepsine 347.
Cooper (A. B.), Auffindung von Metallen in Trinkwasser 374.
Cordes (H.), Fettgehalt der Milch 807.
Corfield, Römische Wasserleitungen bei Lyon 41.
Corleis (E.), Schwefelverbindungen des Wolframs 643.
Coste, siehe: La Coste.
Coutts (J. F. H.), siehe: Smith.
Cowles (A. H.), siehe: Cowles (E. H.).
Cowles (E. H.) und Cowles (A. H.) und Mabery (C. F.), Der elektrische Ofen 116.
Crafts (J. M.), siehe: Friedel.
Cramer (C.), Beweglicher Objekttisch 514.
Creydt (R.) und Tollens (B.), Bestimm. von Raffinose 323.
Crookes (W.), Über die Erde Yα 341. — Neues Element im Samarskit 660.
Cross (Wh.), siehe: Jöding.
Cuisinier (L.), Die Glykase und die Verzuckerung des Stärkemehls 614.
Czapski (S.), Mikrometerbewegung an den Zeiſs'schen Stativen 678.

Daccomo, Phenylderivate 37. — siehe: Guareschi.
Daelen, Mikroskop. Gefüge von Eisen und Stahl 750.
Dafert (W. F.), Stärkegruppe 574. — Thermoregulator 658. — Neue Form des Hebers 658.
Dana (A. G.), Gahnit von Row, Massachusetts 369.
Dannenberg (E.), Nachw. von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost 840.
Debray, Isolierung des Fluors 905.
Dechan (N.), Nachw. von Jod, Brom und Chlor 679.
Dechan und Maben, Bildung basischer Salze bei der Verseifung der Fette und Öle 35.
Degener, Best. des Wassers in Erdalkalihydraten 790.
Degener (P.) und Schweitzer, Nachw. von Invertzucker 430.
Dehérain (P. P.), Bereicherung des Wiesenbodens an Stickstoff 152. 926.
Dehérain und Maquenne. Respiration der Blätter im Dunkeln 22. — Absorption der Kohlensäure durch die Blätter 775.
Demant (B.), Einfl. des Strychnins und Curare auf die Leber 810.
Demarçay (E.), Farbenreaktion des Rhodiums 5.
Denaro (O.), siehe: Oliveri.
Deneke (Th.), Best. der Luftfeuchtigkeit 778.
Denigès (G.), siehe: Blarez.
Dennstedt (M.), Härten von Gipsabgüssen 335.
Deventer, siehe: Van Deventer.
Didier (P.), Cerchlorid und Cersilikat 5. — Wolframate des Cers 359.
Dieterich (E.), Prüf. von Olivenöl 956. — Prüf. von Opium 956.
Dieterici, Schmelzpunkt des Porzellans 826.
Dietrich, siehe: Dragendorff.
Dietrich (E.), Kammfett 286.
Dieudonnér (H.), Neue Gerbstoffbestimmungsmethode 848.
Dippel (L.), Neue Mikroskopformen 43.
Ditte (A.), Alkalische Silbernitrate 6. — Einw. von Antimonsulfür auf Schwefelkalium 178. — Eigensch. des Antimonsulfid 180. — Einw. von Reduktionsmitteln auf Vanadinsäure 116. — Verbb. der Vanadinsäure mit Sauerstoffsäuren 360. — Ammoniumvanadate 419. — Einw. der Vanadinsäure auf Ammoniaksalze 468. — Einw. der Hydrosäuren auf Vanadinsäure 643. — Einw. der Vanadinsäure auf alkalische Haloidsalze 668. — Apathite und Wagnerite 781.
Ditzler (F.), Pfefferfälschung 441. — Chromate des Strychnins 441. — Verh. des Morphins gegen Kaliumchromate 836.
Divers (E.) und Nakamura (T.), Neuer Kohlenwasserstoff im japanischen Petroleum 573.
Divers (E.) und Shimidzu (T.), Mercurisulfite 182. 791.
Divis (J. V.), Saccharisation des Rübensaftes 59.
Dixon (H. B.), Einw. von Wasserdampf auf Kohlenoxyd 83. — Verbrennung von Cyan 423. — Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff 549. — Aufbewahrung von Gasen über Quecksilber 898.
Dobroslawin (A.), Desinfektion mit dem Salzwasserofen 304.
Donath (J.), Dehydromorphin 646. — Morphinreaktionen 650.
Donath (E.) und Feller (R.), Best. von Eisenoxyd 683.
Dorp, siehe: Hoogewerff.
Dorsch (R.), Isatosäure 137.
Dott (D. B.), Löslichkeit des Salicins 404.
Dragendorff (G.), Gerichtliche Chemie, (Convolvulin und Jalapin) 589.
Dragendorff (G.) u. Dietrich, Gerichtl. Medizin (Aloin u. Aloe) 557.
Dragendorff (G.) u. Jacobson, Gerichtliche Chemie (Phenol) 828.
Dragendorff (G.) und v. Rosen (H.), Gerichtl. Chemie (Lobeliaalkaloide) 873.
Dragendorff (G.) u. Salomonowitsch (S.), Gerichtl. Chemie (Myoctonin) 861.
Dragendorff (G.) und Baron Tiesenhausen (H.), Gerichtl. Chemie (Chloralhydrat) 636.

Draper (C. N.), Unlöslichkeit von Bariumchlorid bei Gegenwart von Lithiumchlorid 181.

Drechsel (E.), Schwefel- und phosphorhaltiger Bestandteil der Leber 585. — Elektrolyse der normalen Capronsäure 764.

Drevermann, Behandlung von Thomasschlacken 160.

Dubois (Ch.) und Padé (L.), Unters. der Fette 70. 212.

Dubourg (E.), siehe: Gayon.

Duclaux (E.), Mittel, die Reinheit flüchtiger Körper festzustellen 118. 789. — Ranzigwerden der Butter 518. — Chemische Wirkungen des Sonnenlichts 928.

Dufet (H.), Krystallform des pyrophosphorsauren Natrons 664. — Siehe: Joly.

Duggan (J. R.), Bestimm. der diastatischen Wirk. 344.

Dujardin-Beaumetz, Darst. des Galazym 942. — Siehe: Petit.

Dupetit (G.), siehe: Gayon.

Duvillier (E.), Äthylamidoacetocyamidin 759.

Dyer (B.), Bestimm. von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten 172.

E. B., Best. der Thonerde 682. — Sodatitration 682.

Eakins (L. G.), Allanit und Gadolinit 675.

Ebeling (A.), Elektromotor. Kraft der Thermoelemente 785.

Ebell (P.), Analyse des Bleisuperoxyds 378.

Ebermayer (E.), Sauerstoffgehalt der Waldluft 770.

Eckenroth (H.), Neue Doppelverbindung des Harnstoffs 672.

Eder (J. M.), Sonnenspektrum 258. — Sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlor- u. Bromsilber 402. — Photographie des Spektrums 866. — Wirk. von Farbstoffen auf Bromsilber 866.

Egger (E.), Hydrologie von Rheinhessen 676. — Wasser der Nahe 676.

Eggertz (V.), Kohlenstoffbestimm. im Eisen 682.

Eijkman (J. F.), Japanische Oleaceen 722.

Eiloart (A.), Reduktion von Kohlensäure durch Cyankalium 770.

Einhorn (M.), Nachw. von Zucker im Harn 44. 438.

Elbs (K.), Aromat. Ketone 277. — Synthese von Homologen des Anthrachinons 404. — Gewinnung von substit. Stilbenen 942.

Elbs (K.) und Bauer (F.), Substituierte Stilbene 934.

Elbs (K.) und Tölle (E.), Triphenylessigsäure 146.

Eliasberg (S.), Trennung des Zinks von Kadmium durch Elektrolyse 172.

Ellenberger und Hofmeister (A.), Verdauende Wirk. der Galle 347.

Ellis (G. E. R.), Gebrauch von Seifenlösungen beim Titrieren 797.

Emich (Fr.), Verh. der Gallensäuren zu Leim u. Leimpepton 23. — Siehe: Maly.

d'Emilio (L.), Trefusia 889.

Emmerling (A.), Best. der lösl. Phosphorsäure 503. — Einw. der salpetrigen Säure auf Harnstoff 643.

Engel, Löslichkeit des Calciumcarbonats durch Kohlensäure 4.

Engel (R.), Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors 33. — Mangancyanacetat 34. — Bleichlorglykolat 34. — Guanidinsulfocyanat 37. — Löslichkeit des Kupfersulfats 135. — Neues Reagens für schwache Säuren 169. — Indikatoren 203. — Einfl. des sauren Ammoniumoxalats auf die Löslichkeit der neutralen Salze 268. — Titrieren der Phosphorsäure 332. — Löslichkeit der Chloride 340. — Orange I als Indikator 502. — Verb. des Zinkchlorids mit Chlorwasserstoff 568. 692. — Verb. des Zinkchlorids mit Wasser 569. — Krystallis. Kaliumalkoholat 761.

Engel (W.), Amidoverbindungen methylierter Benzole 54.

Engelmann (Fr.), Einw. von Homologen des Acetaldehyds auf Acetessigäther 87. — Zers. von Ergotinlösungen 885.

Engler (C.), Explosion in Rufsöfen 61.

Engler (C.) und Riehm (P.), Einw. von Aceton auf Anilin 311.

Engler (E. J.) und Levin (J.), Eigensch. der Erdöle 750.

Epstein (G.), Kondensation von Zimmtaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak 144.

Erdmann (H.), Synthese von Naphtalinderivaten 823.

Errera (G.), Äthylphenol 533. — α-Phenylpropylen 533.

Escosura (L. de la), Elektrolyt. Best. des Quecksilbers 602.

Esmarch (E.), Nachw. von Mikroorganismen 699.

Ewald (C. A.) und Boas (J.), Über Verdauung 154. 483.

Fabre (Ch.), Selenide des Kaliums und Natriums 339. 358. — Selenide 660. — Selenide der Alkalierdmetalle 660. — Umwandlungswärme des glasigen Selens beim Übergang in metall. Selen 659. — Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure 716. — Bildungswärme der Selenide 758.

Fahlberg (C.), Saccharin 20.

Farbaky und Solcz, Wassergasofen 286.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., Darst. von Chinolinderivaten 406. — Darst. von Aldehyden 944.

Fawsitt (C. A.), Darst. von Holzgeist in Schottland 63. — Kohlensäure der Spiritusfabrikat. 399.
Fenton (H. J. H.), Nachw. von Bromiden 648.
Ferko (M.), siehe: Willgerodt.
Festing (R.), siehe: Abney
Fiala (F.), Gemischte Äther des Hydrochinons 231. — Derivate von Methyläthylchinon 231.
Fickert, Verfälschung von Käse 959.
Fielding (E.), siehe: Bassett.
Figuier (A.), Bildung von Salpetersäure und Cyanwasserstoffsäure 337. 339.
Filehne (W.), Wirkung des Xanthin und Coffeïns 939.
Fileti (M.), Cuminäther und Darst. von Cuminalkohol 53.
Finkelnburg, Das Filter von Pasteur-Chamberland 200.
Finkener, Unterscheidung von Barytweifs und anderen weifsen Materialien 203. — Unters. von Seifenpulver 783. — Elaidinreaktion 955.
Fischer (E.), Naphtylhydrazine 646.
Fischer (E.) und Koch (H.), Derivate des Trimethylen- und Äthylendiamins 643.
Fischer (E.) und Pentzodt (F.), Über noch wahrnehmbare Gewichtsmengen stark riechender Stoffe 947.
Fischer (F.), Kalorimeter 402.
Fischl (W.), Pepton in bebrüteten Hühnereiern 150. — Pepton in Uterusfibromen 155.
Fittbogen, Wertschätzung des Knochenmehls 240. — Kulturversuche mit Phosphatdüngung 806.
v. Fleischl (E.), C. Reicherts neuer beweglicher Objekttisch 43.
Fleifsner (F.), siehe: Lippmann.
Fletcher (J.), Löslichkeit der Phosphorsäure 873.
Flückiger (F. A.), Geschichte der Soda 107. — Wurmsamen und Bestimm. des Santonins 218. — Strychninreaktion 411. — Atropinreaktionen 504.
Flury (P.), siehe: Lunge.
Focke, Nachw. von Mineral- und Harzöl in Fetten 44. — Absch. von Strychnin und Morphin aus Fettsubstanzen 951.
Focke (H.), Mikroskop. Unters. von Gespinstfasern 948.
v. Fodor (J.), Hygieinisches Institut der Budapester Universität 41. — Bakterien im Blut lebender Tiere 922.
Follenius (O.), Darst. von Invertzucker 751.
de Forcrand, Glyoxylsäure 118. — Verbindung des Methylalkohols mit Kupfersulfat 305. — Verbindung von Methylalkohol mit Baryt 692. — Einw. von Baryt auf Methylalkohol 693. — Barythydrat 694. — Natriumglycerinat 833.
Fossek (W.), Oxyphosphinsäure 321.
Foth (G.), Nitrotoluidinsulfonsäure 142.
Foussereau (G.), Zers. des Ferrichlorids durch Wasser 664.
Fox (W.) und Wanklyn (J. A.), Bestimm. des Glycerins 102.
Fränkel (C.), Bakteriengehalt des Eises 734.
Franchimont (A. P. N.), Einw. der Salpetersäure auf Säuren 516.
Frank, Lebende Organismen im Boden 837. — Mikroorganismen 837. — Chemische Prozesse bei der Fabrikation der Sulfitcellulose 827.
Frank (A.), Thomasschlackenmehl 806. — Sulfitcellulose 807.
Frankland (P. F.), Reinigung von Wasser 431.
Fresenius (R.), Best. der Arsen- und Borsäure 682. — Trennung des Goldes und Platins von Zinn etc. 741.
Fresenius (W.). Normallösungen 538.
Freytag (W.), siehe: Beckurts.
Friedel (C.) und Crafts (J. H.), Analyse von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe 71.
Fries (H. F.), Einw. von Naphtylamin auf Cyanurchlorid 310. 793.
Friswell (R. J.) und Green (A. G.), Relation des Diazobenzanilids zu Amidoazobenzol 137. 213.
Fritzsche, Prüf. von Pfefferminzöl 639.
Frühling (H.), Darst. von künstl. Flufs 941.
v. Fuchs (D.), Sommerklima der Wohnungen 41.

Gaffky, siehe: Koch.
Gal (H.) und Werner (E.), Neutralisationswärme der Homologen oder isomeren Säuren 902. — Neutralisationswärme der Malon-, Tartron- und Äpfelsäure 903.
Galland (M. G.), Chrysamin als Beize 928.
Ganser, Eiserner Bestand der Truppen im Felde 60.
Garnier (L.), Physiol. Rolle des Lungengewebes 776.
Garrod (A. B.), Bildungsstätte der Harnsäure 731.
Gartenmeister (R.), Physikal. Eigensch. flüssiger Verbb. 658.
Garzarolli-Thurnlackh (K.) und Schacherl (G.), Chlormonoxyd 83.
Gautier (A.), Leukomaïne 578.
Gautier (H.), Einw. von Chlor auf Chloralanhydrid 189. — Direkte Chlorierung des Menthylbenzoyls 534. — Chlorderivate des Methylbenzoyls 932. — Siehe: Colson.
Gawalowsky (A.), Bittersalz als Absonderung einer Schwefelquelle 873.
Gayon (U.) und Dubourg (E.), Normale Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen 427. — Alkoholgärung des Dextrins und der Stärke 922.
Gayon (U.) und Dupetit (G.), Über ein Mittel zur Verhinderung sekundärer Gärungen bei der Spiritusfabrikation 922.
Gebhardt (W.), Substituierte Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure 8.
Gehring (G.), Über Monochloressigsäurebutyläther 697.
Geissler (A.), Quecksilberluftpumpe 260.

Geissler (E.), Sublimatseife 287. — Wasseruntersuchung 487.
Genth (C.) und Pfeiffer (E.), Nährwert der Fleischpeptone 220.
Georges, Nachw. der Peptone im Blut und Harn 951.
Gerlach (G. Th.), Alkohol und Gemische dess. mit Wasser 85. — Spezifische Gewichte einiger Lösungen 786.
Gerrard (W.), Ulexin 882.
Gerson (G.), Abkömmlinge der Brenztraubensäure 791.
Gerster (N.), siehe: Lunge.
Gerstmann, Strömung von Flüssigkeitsgemischen durch kapillare Röhren 785.
Geuns, siehe: Van Geuns.
Gibbs (W.), Zusammengesetzte anorganische Säuren 291. 356. 571.
Gierke (H.), Färberei zu mikroskopischen Zwecken 43.
Gilbert, Stickstoffz·llen der Pflanze 872.
Gilbert (J. H.), siehe: Lawes.
Girard (A.), Entw. der Zuckerrübe 748. — Wachstum der Zuckerrübe 826. — Trennung von Zinn und Antimon 949.
de Girard (J.), Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Chloralhydrat 519.
Giraud (H.), Eine physikalische Eigenschaft des α-Triphenylguanidins 933.
Gladstone (J. H.), Wachsen des Fadensilbers 344. — Ätherische Öle 647. 837.
Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Aluminiumorthokresylat 136. 451.
Gläser (G.), siehe Weidel.
Gnezda (J.), Hämoglobinometrie 810.
Godefroy (L.), Gechlorte Äther 420.
Göttig (Ch.), Alkalihydrosulfide 270. — Wasserhaltige Natriumsulfide 771.
Goldschmidt (H.), Ist im Parotidenspeichel ein Ferment vorhanden? 580.
Goldschmiedt (G.), Einw. von Natrium auf Bromsubstitutionsprodukte des Benzols 310. — Papaverin 324. — Papaveraldin 882.
Goldschmiedt (H.), Magenverdauung des Pferdes 809.
Goliner, Künstl. Ernährung der Säuglinge 939.
Gooch (F. A.), Filtration 100. — Trennung von Titan und Aluminium 437.
Goppelsröder (F.), Darst. der Farbstoffe durch Elektrolyse 826.
Gorboff (A.) und Kessler (A.), Einw. von Natriumisobutylat auf Jodmethylen 361.
Gorgeu (A.), Doppelsilikate 330. — Alkalische Haloidsalze, Einw. von Luft 531.
Gortalow (A.) und Saytzeff (A.), Einw. von Jodmethyl und Zink auf Butyron 366.
Gossels (W.), Die Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers 805.
Gowan, siehe: Mac Gowan.
Gräbe (C.), Konstit. von Euxanthon und Diphenylenketonoxyd 797.
Gräbe (C.) und Guye (Ph.), Über Diphtalylbildung 616.
Graebe (C.) und Rée (A.), β-Sulfophtalsäure 673. — Verbb. aus β-Sulfophtalsäure 673.
Gräser (E.), siehe: Leube.
Grahn (E.), Unters. von Leitungswasser [illegible]
Gram (C.), Entstehung der Ptomaïne [illegible] — Giftige Bestandteile von Asclepias curassavica 735.
Grandeau (H.), Einw. von Kaliumsulfat auf Metallphosphate 664.
Gray (A.), Hopeïn 880.
Green (A. G.), siehe: Friswell.
Green (E. M.), Best. von Traubenzucker im Harn 892.
Green (W. D.), Best. von Harnstoff [illegible] siehe: Marshall.
Greene (W. H.), Darst. des Dioxäthylmethylens (Prioritätsreklamation) 211.
Grénon, Vergoldung von Porzellan 623.
Gresly (L.), Reduktion der Homologen der Benzoylbenzoësäure 921. — Bildung von Triphenylmethancarbonsäure aus Phenylphtalid 922.
Griessmayer (V.), Hopfen 234.
Griffiths (A. B.), Ferrosulfat als Dünger 97. 460.
Grimaux (E.) und Lefèvre (L.), Umw. der Glykosen in Dextrine 793.
Grittner (A.) und Szilasi (J.), Best. des Harzes in Seifen und Fetten 441.
Groinigg (J.), Schwedisches Bier 447.
Groshans (J. A.), Bestimm. des Siedepunktes 65. — Neue Analogien zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt 66.
Gross (G.), Kasuistik der Kohlenoxydvergiftungen 810.
Gross (L.), siehe: Hilger.
Guareschi und Daccomo, Chlor- und Bromnitrochinone 53.
Guèrin, Gelosin 889.
Guglberger (R.), Ultramarin 906.
Guignet (Ch. E.), Krystallisation durch Diffusion 904.
v. Gumbel, Petroleum von Tegernsee 396.
Guntz, Fluoride der Metalloide 664. — Einw. von Säuren und Basen auf Brechweinsteinlösungen 664.
Guntz, siehe: Berthelot.
Gustavson (G.), Einw. von Bromaluminium auf Äthylen 759.
Guttmann (P.), Messung der Eiweifsmenge im Harn 438.
Guye (Ph.), siehe: Graebe.
Guyot (P.), Aufschliefsung des römischen Alunits 493.
Gyssling (W.), Speisewasser, Kesselstein und Kesselsteinmittel 103.

Haarmann (R.), Isozuckersäure 450.
Habermann (J.), Elektrolyse organ. Substanzen 866.
Hagen (M.), Lupanin 149.
Hager (H.), Desinfektion infizierter Körper

319. — Desinfektion 332. — Hopeïn und Morphin 398. — Hopeïnreaktionen 472. — Butterprüfung 495. — Arsennachweis 680. — Arsenhaltiges Kupfer zur Reinigung von Salzsäure 772. — Prüfung des Aluminiumsulfats 840. — Untersch. von Kakaobutter und Kokosöl 956.
Haller, Darst. des Benzoylcyanessigäthers 118.
Haller (A.), Einw. von alkoholischem Kali auf Harnstoff 423. — Neue Eigenschaften des Cyancamphers 674. — Isomerie der Camphole und der Campher 675. — Einw. von alkoholischem Kali auf Harnstoff 392.
Hamberg (A.), Chemie des Meerwassers 243. 676.
Hamburger (H. J.), Geschichte der Hemialbumose 932.
Hammarsten (O.), Mucin 40. 537.
Hand (A.), Benzolderivate 918.
Hannin (F.), siehe: Rindell.
Hanriot, Pyrogene Zersetzung der Säuren der Fettreihe 117. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzoësäure 533.
Hansen (A.), Chlorophyllsäure der Fucaceen 281.
Hardy (E.), Spaltung des Pilocarpins 824.
Hardy (E.) und Calmels (G.), Pilocarpin 535. 554. — Reaktionen des Pilocarpins 808.
Harnack (E.), Alkaloide der Jaborandiblätter 805.
Harperath (L.), Melasseentzuckerung mittels Kalk und Magnesia 384.
Hartig (E.), Sulfitzellstoffpapier 159.
Hartley (W. N.), Relation zwischen Molekularstruktur und Spektrum der Kohlenstoffverbb. 853.
Hartshorn (G. T.), siehe: Jackson.
Haslam (A. R.), Verflüchtigung von Zink aus Neusilber 183. — Löslichkeit von Bariumsulfat in Brom- und Jodwasserstoffsäure 226.
Hasse (H.), Amidotoluolsulfosäure 86.
Hatschek (A.) und Zega (A.), Einw. von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon 275.
Haupt (A.), Torfstreu 460. — Der neueste Dünger 806. — Thomasschlackendünger 912.
Hauser (G.), Mikroorganismen im lebenden Gewebe gesunder Tiere 215.
Haushofer (K.), Mikroskopisch-chemische Analyse 329. — Mikroskopische Analyse 488.
Hautefeuille (P.) und Margottet (J.), Verb. der Phosphorsäure mit Titansäure 468.
Haycraft (J. B.), Best. von Harnsäure 891.
Hayduck (M.), Gärkraft der Hefe 288. 726.
Hayem (G.), Substanzen, welche Hämoglobin in Methämoglobin umwandeln 429.
Hazura (K.), siehe: Bauer.
Headden (W. B.) und Sadler (B.), Quant. Best. von Arsen 378.
Hecht (O.), siehe: Iwig.
Heckel (E.) u. Schlagdenhauffen (Fr.), Danaïn 13. — Cholesterin in Fettkörpern 574. — Lecithin in den Gewächsen 805.
Heffter (A.), Ausscheidung des Schwefels in Harn 582.
Hegel (S.), Indolderivate 674.
Hehner (O.), Honigprüfung 204.
Heinricher (E.), Nachw. von Stärke mit Eau de Javelle 741.
Hellriegel, Stickstoffquellen der Pflanze 871.
v. Helmholtz (R.), Dämpfe und Nebel 513.
Hempel (M.) u. Sternberg (A.), Gewinn. von Ferrocyanverbindungen 223.
Henke (G.), Milchsaft der Euphorbiaceen 891.
Henking (H.), siehe: Bissinger.
Henneberg und Stohmann, Verdaulichkeit der Cellulose 409.
Henninger, siehe: Wurtz.
Hénocque, Hämatoskopie 938.
Henry (L.), Monochlorbutylverbindungen 168. — γ-Brom- und γ-Jodbuttersäure 211. — Dioxylmethan 360. — Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile 421. — Malondinitril 596. — Normale Dinitrile 695. — Monosubstit. Haloidderivate des Acetonitrils 793. — Relative Flüchtigkeit der Methylverbindungen 854.
Hensgen (C.), Ammoniakalische Quecksilberchromate 997. — Antimon- u. Wismutsulfat 641.
Hentschel (W.), Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls 929.
Hepp (F.), siehe: Cahn.
Heraeus (W.), Über Bakterien 699. — Sublimatdämpfe als Desinfektionsmittel 735.
Hering (C.), Kupferschmelzprozeſs 798.
Hermite, Elektrisches Bleichverfahren 624.
Herrmann (P.) und Tollens (B.), Zucker der Schneebeeren 196.
Herscher (Ch.), Wasserdämpfe zur Desinfektion 26.
Herth (R.), Hemialbumose 21.
Herz (J.), Flecken auf Käse 398. — Unters. von Bier 605. — Unters. fetter Öle 955. — Nachw. von Alaun im Mehl 956. — Diphenylaminreaktion 956. — Unters. von Gewürzen 956.
Herzberg (H), siehe: Stohmann.
Herzfeld (A.), Invertzucker, Bestimm. im Rübenzucker 59. — Neue Verbindung des Zuckers 271. — Quantit. Invertzuckerbest. 603.
Herzfeld (A.) und Börnstein (E.), Oxydation der Lävulose 187.
Herzfeld (A.) und Winter (H.), Lävulose 271.
Herzig (J.), Rhamnin und Rhamnetin 73. — Quercetin 148. — Derivate des Phloroglucins 148. — Siehe: Weidel.
Herzog, Darst. von Vaseline 351.
Herzog (M.), Verkupfern von Metallen 619.
Hess (O.), Einw. von Bromacetophenon auf Phenylhydrazin 600.

Hesse (O.), Cupreïn und Homochinin 144. — Lactucerin 884. — China bicolor 935. — Cinchol 935. — Pseudomorphin 935.
Hesse (W.), Apparat zur Sterilisierung der Milch 631. — Wasserfiltration 777.
Heydenreich (L.), Bester Deckglaskitt 43.
Heyer (F.), Aufsteigen des Wassers in der Pflanze 396.
Hilgard (E. W.), Vegetation 15.
Hilger (A.), Cyklamin 90. — Erkennung von Mutterkorn im Mehl 100. — Forensische Chemie 955.
Hilger (A.) und Grofs (L.), Bestandteile der Organe des Weinstocks 805.
Hilger (A.) und Lampert (K.), Verwitterungsprod. des Granits 873.
Hill (H. B.) und Sanger (C. R.), Brombrenzschleimsäure 365.
Hilt, Sprengstoffe 621.
Hilt (C.), Gefahren des Steinkohlenstaubes für den Steinkohlen-Bergbau 414.
Hirschler (A.), Einfl. der Kohlehydrate auf die Eiweifsfäulnis 581. — Bildung von Ammoniak bei der Pankreasverdauung von Fibrin 586.
Hodgkinson (W. R.), Einw. von Natrium auf Äthersalze der Phenylessigsäure 616.
Hönig (M.) und Schubert (H.), Kohlenhydrate 881.
Hönig (M.) und Zatzek (E.), Einw. von Kaliumpermanganat auf unterschwefelsaures Natron 342.
v. Hösslin (R.), Neues Reagens auf freie Säure 436.
Hötte (B.), Einw. von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren 311.
Hoff, siehe: Van t' Hoff.
Hoffmeister (W.), Rohfaserbestimmung 845.
Hofmann (A. W.), Geschichte der Cyanursäureäther 820. — Methylisocyanurat 820.
Hofmann (G. O.), Entsilberung des Werkbleies 748.
Hofmeister (A.), siehe: Ellenberger.
Hofmeister (Fr.), Resorption und Assimilation der Nährstoffe 409.
Holdefleifs, Thomasschlacken zur Düngung 15. — Konservierung des Stallmistes 214.
Holder (J.), Oxydation von Benzol 12.
Holder (J. G.), siehe: Norton.
Holleman (A. F.), Einw. von Salpetersäure auf Cymol 722.
Holovotschiner (E.), Ptyalin und Labferment im menschl. Harn 327.
Holtermann do Rego (J.), siehe: Rego (J. H. do).
Holthof (C.), Schöne's Schlemmapparat 372.
Holton (F. A.), Qualitative Reaktionen 329.
Holzmann (C.), Das Wesen der Blutgerinnung 236.
Hood (J. J.), Darst. von Chromaten 605.
Hoogewerff (S.) und Van Dorp (W. A.), Oxydationsprod. des Isochinolins durch Kaliumpermanganat 122.
Hoppe-Seyler (F.), Aktivierung des Sauerstoffs durch Wasserstoff 81. — Gärung der Cellulose 458. 775. — Blutfarbstoffe 526.
Hoppe-Seyler (G.), Untersch. der Chrysophansäure von Santoninfarbstoff im Harn 746.
Horbaczewski (J.), Bestimm. des Gesamtstickstoffs im Harn 680.
Horbaczewski (J.) u. Kanera (F.), Ausscheidung der Harnsäure 483.
Horwitz (A.), Melamine des Toluidins 822.
Hornberger (R.), Düngewert des Adlerfarn 236.
Hoskinson (W. S.), siehe: Smith.
Hôte, siehe: L'Hôte.
Houdés (A.). Darst. des Sparteïn 148.
Hovestadt, Geschichte des krit. Punktes der Kohlensäure 865.
Hoyermann (G.), Wirkung der aus Thomasschlacken hergestellten Düngemittel 158.
Huber (A.), Chylurie 889.
Hudson, Englische Steinkohlen und Koks 588.
Hüfner (G.), Einw. von Wasser auf Oxyhämoglobin 480.
Hüppe (F.), Aseptol 940.
Hüttner, Amerikanischer Düngerfabrikanten-Verein 95.
Hugounenq, Reinigung des Anilins 233.
Hugounenq (L.), Amylenchloracetat 365.
Hunt (F. St.), Das Volumgesetz in der Chemie 849.
Hurter (F.), Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen 702.
Huss (N.), Best. des Phosphors 681.

Ilmenauer Porzellanfabrik, Erzeugung von Mattgold auf Porzellan 752.
Imperatori (L.), Gewinnung von Phosphaten 528.
Ince (W. H.), Phenyltribrommethan 86.
Iödings (J. P.) und Cross (Wh.), Allanit in Felsenarten 41.
Isambert (F.), Einw. von Salzsäuregas auf das Eisen 296. — Einw. von Bleioxyd auf Chlorammonium 593. — Phosphorpentasulfid 594.
Isbert (A.), Acetessigäther 913.
Ishii (S.), siehe: Kellner.
Israel (A.), Propionsäureäthyläther 184.
Istrati, Gechlorte Äthylbenzole 123.
Iwan (A.), Asphalt 369.
Iwig (Fr.) und Hecht (O.), Calciumsalze der Äpfelsäure 646.
Izarn, siehe: Chibret.

Jackson (C. L.) und Hartshorn (G. T.), Einw. von Chromsuperfluorid auf Benzoësäure 390.
Jacobson (W.), s. Dragendorff.
Jacoby (O.), Kohlenstoffreichere aliphatische Verbindungen 795.

Jacquemin (G.), Urethan in analytischer Beziehung 743.
Jaffé (M.), Niederschlag, welchen Pikrinsäure im Harn hervorbringt 813.
Jahn (H.), Galvanische Elemente 657.
Jahoda (R.), Salze des Papaverins 885.
v. Jaksch (R.), Urethan 155. — Flüchtige Fettsäuren im Harn 807. — Physiol. und patholog. Lipacidurie 945.
James (J. W.), Einw. von Phosphorsuperchlorid auf Diäthylacetessigäther 85. 451 — Derivate des Taurins 668. 929.
James (S. W.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther 186. — Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton 186.
Jannasch (P.) und Meyer (V.), Best. des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs 677.
Janowsky (J. V.), Nitroazokörper 721.
Janssen (J.), Absorptionsspektren des Sauerstoffs 658.
Japp (F. R.) und Rascher (J.), Verb. von Benzin und Benzoin mit Alkoholen 625. — Einw. von Phosphorsulfid auf Benzophenon 626.
Japp (F. R.) und Wilson (H. W.), Ammoniakderivate des Benzoins 550.
Japp (F. R.) und Wynne (W. P.), Imabenzil 550. — Einw. von Aldehyden auf Benzil 577.
Jeannel (G.), Löslichkeit der Chloride in Wasser 756.
Jeller (R.), siehe: Donath.
Jellinek (G.), Das Claus'sche Dichinolin 836.
Joannis, Schwarzes Kupferoxyd 570.
Jodin (V.), Chlorophyll 181. — Photometrische Reaktion der Lösung von Schützenberger 436.
Jodlbauer (M.), Best. des Stickstoffs in Nitraten 433.
Jörgensen (S. M.), Platinbasen 601. — Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen 906.
Johannsen (W.), Kohlensäureausscheidung von Keimpflanzen 281.
Johnson (G. St.), Silbercarbonat 790.
Jolles (A.), Apparat zum Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen 737.
Jolly (L.), Prüfung des Harns 411.
Joly (A.), Unterphosphorsäure 19. 177. — Hydrate der arsenigen Säure 66. — Darst. der Unterphosphorsäure 68. — Hydrate der Unterphosphorsäure 134. — Darst. der Orthophosphorsäure 193. — Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure 338. 467.
Joly (A.) und Dufet (H.), Über Mononatriumorthophosphat 664.
Jones (E. W. T.), Bestimm. von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten 248.
Jordan (A. E.) und Turner (Th.), Silicium im Gufseisen 296. — Zustand des Siliciums im Gufseisen 642.
Joulie (H.), Fixation des atmosph. Stickstoffes im Ackerboden 22. 726. — Bestimm. der Phosphorsäure in Handelsprodukten 171.
Julius (P.), Kongorot zum Titrieren von Anilin 435 — Ein neues Diamidodinaphtyl 819.
Jung (O.), Daphnetin 41.

Kachler (J.), Mannit im Cambialsafte der Fichte 908.
Kaether (B.), Schwefelkohlenstoffvergiftungen 810.
Kakizaki (S.), siehe: Kellner.
Kalecsinszki (A.), Thermoregulator 658.
Kalischer, Verh. des Selens zum Licht 850.
Kalman (W.), Bestimm. des Phosphors im Roheisen und Stahl 44.
Kanera (F.), siehe: Horbaczewski.
Kanonnikoff (J.), Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen 130.
Kassner (G.), Kautschukgehalt von Asclepia Cornuti Decaisne 407.
Kauder (G.), Eiweifskörper des Blutserums 856.
Kayser (R.), Niello 62. — Braune Beize für Kupfer 655. — Versilberung auf kaltem Wege 768.
Keiser (E. H.), Volumetrische Zusamm. von Stickoxydul 516. — Apparat zur Messung der Gase 648. — Stickstoffoxydul und Stickoxyd 850.
Kellner (O.), Wirk. von Eisenoxydul auf die Vegetation 236.
Kellner (O.), Ishii (S.), Kozai (Y.), Ota (M.) und Yoshida (H.), Best. von Kali, Kalk und Magnesia im Boden 925.
Kellner (O.) und Kakizaki (S.), Matsuoka (M.) und Yoshii (T.). Ernährung und Entwicklung des Seidenspinners 945.
Kellner (O.), Makino (K.) und Ogasawara (K.), Zusammens. der Theeblätter 925.
Kellner (O.) und Ota (M.), Bodenabsorption 926.
Kerez (C.), Einw. von Halogenverbb. des Aluminiums auf Kohlenwasserstoffe 227.
Kessler (A.), siehe: Gorboff.
Kingzett, Russische Terpentine 464.
Kirchner, Verdaulichkeit des Weizenkorns 590.
Kissling (R.), Volumgewicht der Schwefelsäure 466.
Klason (P.), Cyanursäure 387. — Melamverbindungen 385. — Normale Melamine 385. -- Das Radikal Cyanur 818.
Klein, Bakteriologische Untersuchungsmethoden 236.
Klein (D.), Tellurbrechweinsteine 184. — Tellurige Säure 760.
Klein (D.) und Berg (A.), Zerstörung der Dampfkessel 541.
Klein (E.), Bakteriologische Untersuchungsmethoden 699.
Kliemetschek (A.) und Sobieczky (J.), Seewasseruntersuchung von Jan Mayen 676.

Klikowicz (St.), Einfl. von Arzneimitteln auf die Magenverdauung 41.
Klobb (T.), Verb. des Ammoniaks mit metallischen Permanganaten 771.
v. Klobukow (N.), Apparate für elektrochemische Untersuchungen 657. — Zersetzung von Äthylenätherdämpfen durch den Induktionsfunken 793.
Klotz (C.), siehe: Lellmann.
Knapp (B.), Arsenikesser in Steiermark 217.
Knapp (F.), Ultramarinblau 906.
Knerr (E. B.), siehe: Smith.
v. Knieriem (W.), Verwertung der Cellulose im tier. Organismus 201.
Knöfler (O.), Volumetr. Bestimm. der Erdalkalien 100.
Knop (W.), Azotometrie und Azotometer 680.
Koch (E.), Butylchloral als Antidot gegen Strychnin 811.
Koch (Fr.), Prüf. des Holzgummi 932.
Koch (H.), siehe: Fischer (E.).
Koch (R.) und Gaffky, Desinfektion vom Kielraum der Schiffe 633.
Kochs (W.), Best. des Schwefels in Eiweifskörpern 894.
Köbrich (A.), Best. des Nickels 910.
König, Thomasschlacke 925.
König (J.), Fleischpeptone des Handels 27.
Köpsel (A.), Bestimm. magnetischer Momente 865.
Kogelmann (F.), Milchwein (Kefir) 192.
Kohlrausch (F.) und Kohlrausch (W.), Bestimm. des elektrochem. Äquivalents des Silbers 210.
Kohlrausch (W.), siehe: Kohlrausch (F.).
Kohn (C. A.), Ammoniumverbb. 678.
Kohner (A.), Best. des Kadmiums 813.
Kohnstein (B.), Nachw. von Traubenzucker im Leder 444.
Koletski, Pergamentpapier 623.
Kollrepp (A.), Derivate der gechlorten p-Nitrophenole 669.
de Koninck (O.), Nachw. der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe 102. — Geschichte der Alkaloide 213. 721. 884.
Koral (M.), Inversion des Rohrzuckers 818.
Kossel (A.), Chemie des Zellkerns 345.
Kossmann, Kupferkrystalle von der Kupferfällung durch Eisen 432.
v. Kostanecki, Dinitroparaxylol 822. — Siehe: Liebermann.
Kowalewski (N.), Essigsaures Uranoxyd als Reagens auf Albumin 100.
Kozai (Y.), siehe: Kellner.
Krätzer (H.), Konservierung des Holzes 400. — Bleichen von Knochenfett 464. — Einkitten von Glas in Metall 634.
Krakau (A.), Einw. von Ätzalkalien auf Cinchonin 406.
Kratschmer, Menge der Kohlensäure in der Menschenleber 15. — Bromsaures Natron in der Mafsanalyse 98.
Kratter (J.), Gerichtl. Toxikologie (Atropinvergiftung) 217.
Kraut, Stoffwechsel bei den Crassulaceen 839.
Kraut (K.), Kohlensaures Ammoniak 225. — Verh. von bleihalt. Zink beim Umschmelzen 731. — Feuersgefahr durch Salpetersäure 852.
Kremel (A.), Prüf. der Balsame, Harze und Gummiharze 950.
Kroupa (G.), Nachw. von Quecksilber 250.
Krüger (H.), Wirk. des Cocaïns 486.
Krüger (P.), Derivate des Hydroxylamins 51.
Krukenberg, Nährwert von Fleischsolution 731. — Peptonpräparate 731.
Kubel, Magnesiumacetat 359. — Bleiweifsdarst. 928.
Kühn (B.), Cyansäureäther 6.
Kühne (W.), Albumosen und Peptone 482.
Külz (E.), siehe: Böhm.
Kulisch (P.), Einw. von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen 225. — Best. des Stickstoffs 680.
Kunz (G. F.), Natürliches Antimon 97.
Kupferschläger, Reinigung der Schwefelsäure 33.
Kynaston (J. W.), Verarbeitung der Sodarückstände 493.

Lach (B.), Wertbestimm. des Ozokerits 233.
La Coste (W.) und Sorger (C.), Para- und Orthophenylchinolin 195.
Lacroix (A.), Optische Unters. von Mineralien 157.
Ladd (E. F.), Verdaulichkeit von Futterstoffen 524.
Ladenburg (A.), Hopeïn 239. — Synthese des Coniins 803. — Pyridinbasen 881. — Piperidinbasen 881. — Synthese des Conicins 935. — Synthese des Pentamethylendiamins etc. 935.
Ladureau (M. A.), Inversion der Saccharodiose 212.
Lafont (J.), siehe: Bouchardat.
Lampert (Fr.), Derivate des Trichlorparamidophenols 577.
Lampert (K.), siehe: Hilger.
Landolt (X.), Natriumlampe für Polarisationslicht 738. — Chemische Umsetzungen im Boden 838.
Landolt (L.), siehe: Lunge.
Landwehr (H. A.), Entstehung der freien Salzsäure des Magensaftes 484.
Landwehr (St.), Fällung des Dextrin durch Eisen 954.
Langbein (E.), Nickelanalyse 740.
Langlois (G.), Desinfizieren mit salpetriger Säure 176.
Langbein (M.), Berechnung der Zusammen-
Langgaard, A., Bismuthumsalicylium 911.
setzung der Dämpfe 564.
Laren, siehe: Mac Laren.
Laube (G.), Bestimm. von Chlornatrium 246. — Pneumat. Speiseapparat für Spirituslampen 897.
Laurent (E.), Bakterienursprung der Diastase 460. — Mikroben des Bodens 870.

UNIVERSITY CALIFORNIA

Laurie (A. P.), Elektromotorische Kräfte bei der Einw. von Kadmium auf Jod 657.
Lauth, siehe: Rosenstiehl.
Laval (C. G. P. de), Laktokrit 797.
Lawes (J. B.), Gilbert (J. H.) und Warington (R.), Stickstoff im Boden 926.
Le Canu, siehe: Allain-Le Canu.
Lechartier (G.), Feuergefahr durch Salpetersäure 291. — Einfl. der Magnesia in den Portlandcementen 748.
Le Chatelier (H.), Numerische Gesetze des chemischen Gleichgewichts 50. 786. — Anwendung der numerischen Gesetze d. chemischen Gleichgewichts auf die Dissociation des Chlorhydrats 114. — Dissociation des Calciumcarbonats 549. — Gesetz der Äquivalenz beim chemischen Gleichgewicht 659.
Lecoq de Boisbaudran, Fraktionieren der seltenen Erden 293. — Äquivalent der Terbinerde 293. — Mosandrin von Lawrence Smith 341. — Fluoreszenzbanden α und β 417. — Gadolinium 417. — Holmin 467. — Dysprosium 467. — Austrium 516. — Fluoreszenz von $Z\beta$ 664. — Fluoreszenz der Yttererde 664. — Atomgewicht und Spektrum des Germaniums 668. — Reinigung der Yttererde 853. — Fluoreszenz der Manganverbb. 866. — Fluoreszenz der Wismutverbb. 866.
Lecrenier (A.), siehe: Spring.
Leeds (E. A.) und Collie (N.), Tetrāthylphosphonium 270.
Lefèvre (L.), siehe: Grimaux.
Lehmann, Physiologie der Milchbildung 807. — Siehe: Pfeiffer.
Lehmann (Fr.), Zuckerfütterung am Schwein 926.
Lehmann (G. W.) und Mager (W.), Bestimm. von Arsen in Erzen 124.
Lehmann (K. B.), Einfl. von Gasen auf den Organismus 732. — Blaues Brot 750.
Lellmann (E.) und Klotz (C.), Dichlortoluole und Dichlorbenzoësäuren 230.
Lemoine (G.), Reaktion der Ferrisalze
Lenz (W.), Farbenreaktionen von Alkaloiden 250.
Leo, Schicksal des Pepsins und Trypsins im
850.
Organismus 315.
Leod, siehe: Mac Leod.
Leone, Mikroorganismen im Trinkwasser 486.
Leplay (H.), Melassen 59. — Optisch neutraler Zucker in Produkten der Zuckerfabrikation 220. — Absorption der Rübenwurzeln 725. — Absorption von Carbonaten durch die Zuckerrübe 725.
Leresche (W.), Einfl. des Kochsalzes auf die Acidität des Magensaftes 16.
Lescoeur (H.), Dissociation der Hydrate des Kupfers 668.
Lesser (E.), Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 738.
Letts (E. A.) und Collie (N.), Darst. des Zinntetrāthyls 306.
Leube (W.), Harnstofferment 459. — Alkalische Harngärung 499.
Leube (W.) und Gräser (E.), Harnstoffzersetzende Pilze im Urin 500.
Levin (J.), siehe: Engler.
Levoir (L. C.), Erhärtung der Cemente 541.
Lewin (G.), Mikrochem. Nachw. von Cholesterinfett in der Körnerschicht der Epidermis 203.
Lextreit, Einwirkung von Pikrinsäure auf Terepenthen und Thymol 312.
L'Hôte (L.), Darst. von Vanadylchlorid 70.
Libarius (P.), Sauerstoffbedürfnis der Bakterien 579.
Lidow (A.), Bestimm. des wirksamen Chlors im Chlorkalk 374.
Lieben (A.) und Zeisel (S.), Kondensationsprod. der Aldehyde 468.
Liebermann (C.) und v. Kostanecki (H.), Methylierte Oxyanthrachinone 819.
Liebreich (O.), Lanolin 47. 411. — Über eine eigentümliche Reaktionserscheinung in Beziehung zur Zellenthätigkeit 811.
Liebscher (G.), Die Zuckerkrisis 541. — Neue Theorie der Düngung 587.
Lindet (L.), Verbb. des Goldtrichlorids mit den Tetrachloriden des Schwefels und Selens 116. — Neues Lösungsmittel des Goldchlorids 193.
Lindner (W.), Anw. von Wasserstoffsuperoxyd 158.
Link, Bakterioskopische Wasserunters. 285.
Linnemann (E.), Leuchtgas-Sauerstoffgebläse und Zirkonlicht 260. — Austrium, ein neues metallisches Element 497.
Lintner (C. J.), Bestimm. der Diastasewirkung 240. — Diastase 923.
v. Lippmann (E. O.), Raffinose im Rübensaft 367. — Dühring's neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie 753. — Synthese von Oxychinolincarbonsäuren 797. — Entziehung von Wasserstoff mit Benzoylhyperoxyd 822. 917.
Lippmann (E.) und Fleissner (F.), Einw. von Cyankalium auf Dinitroderivate organischer Basen 88. — Bestimm. von Kohlenstoff und Wasserstoff 371. — Einw. von Cyankalium auf Dinitroanilin 452.
v. Lippmann (E. O.) und Lunge (G.), Regenerierung von Strontian 219.
List (A.), s. Fahlberg.
Lister, Neues Antiseptikum 947.
Livache (A.), Oxydation der Öle 542.
Löbisch (W. F.), Mucin aus der Sehne des Rindes 97.
Löbisch (W. F.) und Schoop (P.), Strychnin 148. 456.
Loebner (C. H.), Bleichen der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd 111.
Löw (O.), Terephtalaldehyd 232. — Formaldehyd 598. 599.
Loewenberg (G. L.), Aromatische Kohlensäureäther 390.
Löwit (M.), Heizbarer Objekttisch 43.
Longi (A.), Stannosulfat und Stannoammoniumsulfat 34.

v. Lorenz (N.), siehe: Meissl.
Lossen (W.), Atomvolum und spezifisches Volum 658.
Louïse (E.), Benzoylmesitylensäuren 38. — Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren, etc. 197. — Phenylmesitylencarbinol 388.
Loven (J. M.), Schwefelhaltige Derivate der Buttersäure 363.
Loviton, Bestimm. der Schmelzpunkte 98.
Low (A. H.), Volumetr. Bestimm. des Kupfers 204.
Lucius, siehe: Farbwerke.
Ludwig, Alkoholgärung und Schleimflufs lebender Eichbäume 838.
Ludwig (E.), siehe: Bergmeister.
Lüdeking (Ch.), Spez. Wärmen, spez. Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren 66.
Lüders, siehe: Weppen.
Luginin, Verbrennungswärme der Substanzen der fetten Reihe 18. — Verbrennungswärme der Äther organischer Säuren 49.
Luginin (W.), Verbrennungswärme der Fettsäuren 566.
Lukjanoff (P.), Türkischrotfärberei 942.
Lunge (E.), Schwefel auf der Insel Saba 334.
Lunge (G.), Entfernung von Chlor oder schwefliger Säure beim Bleichen 223. — Kesselsteine 239. — Analyse der Sprengstoffe 948. — Siehe: von Lippmann.
Lunge (G.), Flury (P.), Gerster (N.), Weibel (L.) und Wernle (C.), Einw. von Säuren auf Metalle 252.
Lunge (G.), und Landolt (L.), Bleichflüssigkeiten 55. — Chlorozon 174.
Lunge (G.) und Schmidt (R. E.), Therme von Leuk 675.
Lupton (S.), Erschöpfbarkeit der Steinkohlen in England 74.
Lutz (E.), Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure 449.
Lux (F.), Apparat zur Bestimm. des spez. Gew. von Gasen 265. 402. 658.

Maben, siehe: Dechan.
Mabery (C. F.), siehe: Cowles.
Mac Cay (L. W.), Best. von Arsen 649.
Mac Gowan (G.), Derivate des Schwefelharnstoffs 196. 451.
Mach (E.), Brennheu 97.
Mackintosh (J. B.), Bestimm. von Phosphor im Eisen und Stahl 378. — Einw. von Florwasserstoffsäure auf Kieselsäure 789.
Mac Laren, Seife zum Waschen der Wolle 634.
Mac Leod (H.), Elektrolyse wässeriger Schwefelsäurelösungen 641. 789.
Mactear, Degenerierung von Manganoxyd 845.
Madan (H. J.), Brechungsvermögen des *m*-Styrols 73.
Maercker (M.), Kalidüngung 527.
Mager (W.), siehe: Lehmann.
Makino (K.), siehe Kellner.
Malapert-Neufville (B.), Freiherr v., Wasseruntersuchung 633.
Mallet (J. W.), Explosives Eis 357.
v. Maltzan, Baron, Freih. M., Entfer. von Eisen und Mangan aus Alkaliphosphaten 942.
Maly (R.) und Emich (Fr.), Verh. der Gallensäuren zu Eiweifs und Peptonen
Manasse (O.), Vanadate der Erdalkalien 773.
Mandl (A.), Cyanhydrine des Nitroso-propylanilins 455.
Mangin (L.), siehe: Bonnier.
Mankiewicz (G.), Nachw. von Phosphor 799.
Mann (L.), Atomaufbau in den chem. Verbindungen 786.
Maquenne, Methylalkohol in den Destillationsprodukten der Pflanzen 39. — siehe: Dehérain.
Marek, Wärme des Bodens 524.
Marek (G.), Einfl. der Samenträger v. Zuckerrüben auf den Zuckergehalt der nachfolgenden Generation 58.
Margottet (J.), siehe: Hautefeuille.
Margraf (H.), Hellhoffit und Carbonit 414.
Markownikoff (W.), Kohlenwasserstoffe des kaukas. Erdöls 720.
Marpmann (G.), Schwarze Pilzwucherungen auf offizinellen Flüssigkeiten und eine neue Hefespezies 837. — Erreger der Milchsäuregärung 344.
Marquardt (L.), Analyse von Stachelbeerwein 748 — Verdickungsmittel für Mineralschmieröle 604. — Bestimm. des Zinks in der Zinkasche 249.
Marshall (J.) und Green (W. D.), Einw. von Kakodylsäure auf den tier. Körper 8
Martino (F. W.), Verwertung der Thomasschlacken 687.
Martinon, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde des Chroms 594.
Maschek (A.), Nachw. von Blutfarbstoff
Maschke (L.), β-Naphtylamin 824.
Masson (O.), Diäthylensulfidmethylensulfo-677.
salze 309. 792. — Dehn's Reaktion zwischen Äthylenbromid und Alkylsulfiden 309. 792.
Mathew (de Vere), siehe: Salamon.
Matsuoka (M.), siehe: Kellner.
Maumené (E. J.), Kaliumalkoholat 762. — Verb. des Wassers mit Salzen 790. — Der wasserlösliche Schweifs 793.
Mauthner (J.) und Suida (W.), Gewinn. des Indols 674.
Mayer (A.), siehe: Broekema.
Mayer (W. T.), siehe: Michaelis.
Mays (K.), Darst. des neutralen Lackmuspapieres 99.
Mazzara (G.), Neue Azoderivate 552.
Mazzari und Possetto, Azo- und Diazoverbb. des Thymols 136.

Medicus (L.), Glycerinbest. 441.
Meilly (Fr.), Darst. von Zinnchlorid 223.
Meilke, Best. von Mangan im Eisen 487.
Meineke (C.), Best. von Phosphor im Eisen und Stahl 682.
Meissl (E.), Strohmer (F.) u. v. Lorenz (N.), Stoffwechsel des Schweines 777.
Meister, siehe: Farbwerke.
Meldola (R.), Naphtalinderivate 425.
Meldola (R.) und Streatfeild (F. W.), Konstit. von Azoverbindungen 669.
Melikoff (P.), Glycidsäuren 909.
Memminger (G. G.), Siliciumplatin 202. — Allanit von Nelson Co, Virginia 202.
Mercier, Sicherheitslampe 655.
Merck (E.), Cannabinon 128. — Sparteïn 312. — Hypnon 526. — Hydronaphtol 656. — Darst. von Pepton aus Nucleoproteïnen 701. — Darst. von Pepton 701.
Merck (W.), Cocaïn 553.
Meritens, Schutz des Eisens gegen das Rosten 800.
Meunier (J.), Einw. von Chlor auf siedendes Benzol 403.
Meyer (C.), Darst. von bakterienfreien Maischen 352.
v. Meyer (E.), Isatosäure 137.
v. Meyer (E.) und Bellmann (Th.), Isatosäure 137.
Meyer (L.), Eisenchlorid als Jodüberträger 167.
Meyer (R.), Einw. von Chlor und Brom auf organ. Bromide und Jodide 791. — Die Säuren (1,4) $C_6H_4\left\langle{COOH \atop C_3H_7}\right.$ 821.
Meyer (V.), Trocken- und Erhitzungsapparate 264.
Meyer (V.), siehe: Jannasch.
Michael (A.), Zersetzung von Cinchonin durch Natriumäthylat 149. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf organ. Verbb. 791.
Michael (A.) und Browne, Alloisomerie in der Crotonsäurereihe 797.
Michael (A.) und Palmer (G. M.), Resacetophenon 311. — Gleichzeitige Oxydation und Reduktion mittels Blausäure 197.
Michael (A.) und Wing (I. T.), Inaktive Asparaginsäure 269. — Einw. von Alkyljodiden auf Amidosäuren 311.
Michaelis (G.) und Mayer (W. T.), Darst. von Chloroform und Essigsäure 186.
Michaelis (A.) und Paetow (U.), Benzylarsenverbindungen 577.
Michaelis (A.) und Reese (A.), Aromat. Antimonverbb. 577.
Michaud (G.), Cyclamose 836.
Michel und Wagner (H.), Physiologisch-chemische Unters. des Auges 938.
Michel (S.), Hydraulicität der Cemente 748.
Miczynski (Z. N.), Löslichkeit der Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser 760.
Mikhailoff, Trennung des Globulins von Albumin im Blutserum 540.
Miller (A. K.), siehe: Armstrong.
Miller (N.), Gärungsvorgänge im Verdauungskanal 580.
Millot (A.), Elektrolyse einer Ammoniaklösung mit Kohleelektroden 818.
Mills, Trockene Destillation 3.
Milone, Salicylsaure Salze 311.
Minkowski (O.), Synthese des Fettes aus Fettsäuren im Organismus 947.
Miquel, siehe: Moreau.
Mitchele (Fr. S.), Wasserdichtmachen von Papier 256.
Moers, Brunnen der Stadt Mülheim 369.
Möhlau (R.), Darst. von Dimethylparaphenylendiamin 223.
Möller (G.), Best. von Schwefel im Eisen 489.
Mönch (C.), Pyrophosphorsaures Eisenwasser 635.
Mörner (C. Th), Nährwert der Pilze 809.
Mohr (P.), siehe: Willgerodt.
Moissan (H.), Darst. und phys. Eigensch. des Phosphorpentafluorids 115. — Einw. von Chlor, Brom und Jod auf Phosphortrifluorid 178. — Darst. und Eigensch. des Phosphortrifluorids 178. — Einw. von rotglühendem Platin auf Phosphorfluoride 355. — Gasförmiges Phosphoroxyfluorid 530. — Zers. der Fluorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom 663. — Einw. d. elektr. Stromes auf Fluorwasserstoffsäure 690. 691.
Molisch (H.), Unterscheidung von Pflanzen- und Tierfasern 830. — Neue Zuckerreaktionen 879.
Molnar (F.), Gleichmäfsig wirkender Saugapparat 897.
Monari (A.), Neue Sulfonsäuren 51.
Mond (L.), Ammoniaksodaprozefs 189.
Moore (Th.), Quant. Analyse durch Elektrolyse 647.
Moore (W.), Prüf. der Butter 950.
Morawsky (Th.), Öluntersuchung 604. — Siehe: Stingl.
Morax (V.), Best. der Darmfäulnis durch die Äthersäuren 581.
Moreau und Miquel, Gehalt der Seeluft an Mikroorganismen 486.
Morgenroth (K.), Reinigung von Abfallwässern 890.
Morley, Gehalt von Feuchtigkeit, welche Schwefelsäure in einem Gas zurückläfst 4.
Morris (G. M.), siehe: Brown.
Moser (H.), Neues Lötrohrreagens 243.
Moser (J.), Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen 756.
Moses (W. E.), siehe: Noyes.
Mosso (U.), siehe: Aducco.
Muck (F.), Bindung des Schwefels in Steinkohlen und Koks 827. — Entwickl. der Steinkohlenchemie 827.
Mühe (J.), Prüfung von Jodkalium 93. — Verh. von Jodkalium zu lufthaltigem destill. Wasser 218. — Prüf. von Jodkalium 375.
Müller, Hopeïn 239.
Müller (A.), Verbrennungswärme der Amine

66. — Harnkonservierung 156. — Desinfektion von Schlächtereiblut 156. — Selbstreinigung von Schmutzwässern 156. — Regelung und Kontrolle des Handels mit Butter 332. — Pyrogene Zersetz. der Amine 718. — Bakusin 815. — Analyse der Butter 925. 956.
Müller (C. O.), Eiweifsbildung in der Pflanze 956.
Müller (G.), Best. des Oxyhämoglobins 954.
Müller (H.), Darst. von substituierten Benzaldehyden 175.
Müller-Erzbach (W.), Wasserhaltige Salze 562.
Müller-Jacobs (A.), Sulfoleate 159.
Müller-Thurgau (H.), Zucker in süfsen Kartoffeln 212.
Müntz (A.), Bildung von Natronsalpeter im Boden 97. — Elemente des Milchzuckers in den Pflanzen 325. 326.
Mulder (E.), Ausströmungsozonometer 83. — Einw. von Cyanbromid auf Äthylalkohol 532. — Eigensch. der normalen Cyanursäure 625. — Polymerisation der Cyanbromide 717.
Munro (J. M. H.), Embolit von St. Arnaud, Victoria 369. — Bildung von Nitraten in Wässern 700.
Mylius (E.), Grünfärbung der Apomorphinlösungen 286. — Thalleiochinreaktion 602. — Verunreinigung von Natrium bicarbonicum 735.

Nadejdine (A.), Bestimm. der kritischen Temperatur in opaken Röhren 401.
Nakamura (T.), siehe: Divers.
Nantier (A.), Einfl. der Superphosphate auf die Zuckerproduktion 556.
Natanson (Ed.) und Natanson (Lad.), Dissociation des Untersalpetersäuredampf 158.
Natanson (Lad.), siehe: Natanson (Ed.).
Nega (J.), siehe: Wolff.
Nencki (M.), Salol 751. — Spaltung der Säureester im Organismus 945. — Parahämoglobin 937. — Siehe: Berdez.
Nencki (M.) und Sieber (M.), Hämin 886.
Nessler (J.), Torf als Düngemittel 873.
Neubert, Temperatur im Erdinneren 110.
Neumann (G.), Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten 265.
Newbury (Sp. B.), Silberchlorür 666.
Nicati (W.) und Rietsch (M.), Alkaloide und Ptomaïne aus Nährgelatine 214.
Nickel (O.), Oxalsäurebest. im Harn 860.
Nicol (W. W. J.), Krystallwasser 610. 849. — Krystallwasser in Lösung 849.
Niederstadt, Wässer von Hamburg 676. — Prüf. von japanesischem Pfeffermünzöl 950.
Niemitowicz (N.), Cholinartige Verbindungen 760.
Nienstädten (E.) und Ballo (M.), Apparat zur Bestimm. der Kohlensäure 99.
v. Niessen (K.), Best. des Zuckergehalts in Rüben 441.
Nilson (L. F.) und Pettersson (O.), Bestimm. der Dampfdichte flüchtiger Körper 130.
Nötzli (F.), Gerbstoffe 238. — Unters. von Gerbstoffen 412.
Nordenskjöld (A. E.), Atomgewicht des Gadoliniumoxydes 906.
Norton (L. M.), Oxydation von Benzol [illegible]
Norton (L. M.) und Andrews (C. W.), Einw. von Hitze auf flüss. Paraffine [illegible]
Norton (L. M.) und Bardwell (F. L.), Einw. von Isobuttersäure auf Anilin [illegible]
Norton (L. M.) und Chase (R. L.), Äthylorthotoluidine 614.
Norton (L. M.) und Holder (J. G.), Oxydation von Benzol 613.
Nourrisson (C.), Anisolphtaloylsäure [illegible]
Noyes (W. A.), Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid 123.
Noyes (W. A.) und Moses (W. E.), Oxydation von Metanitrotoluol 123.

Obach (E.), Umschalter für Gas- und Flüssigkeitsströme 130.
Oechsner de Koninck, siehe: de Koninck (O.).
Ogasawara (K.), siehe: Kellner.
Olberg (G.), Apparat zur Schmelzpunktbestimm. 244. — Forcierter Kühler und Gasfänger 259.
Oliveri (V.) und Denaro (A.), Quassiin [illegible]
Olszewski (K.), Fluorwasserstoff, Erstarrung und Verflüssigung des Antimonwasserstoffs 852.
Ordonneau (Ch.), Weinbranntwein 174. — Flüchtige Bestandteile des Weines 392. —
Orloff (P.), Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol 793.
Osann (B.), Entphosphorung des Eisens 784.
Osborne (T. B.), Quantitative Bestimm. des Niobiums 183. 379.
O'Shea (L. T.), Zurückhalten von Blei durch Filter 679.
Osmond, Erhitzen des Gufsstahles 941.
Osmond (F.), siehe: Witz.
Osmond (F.) und Werth (J.), Zellentheorie des Stahls 543.
Ossipoff (J.), Die in dem Lupulin vorkommenden Fettsäuren 781.
Ostwald (W.), Elektrochem. Studien 657.
O'Sullivan (C.), Raffinose in der Gerste 71. 519. — Zucker der Getreidesamen [illegible] 195. 519. 915.
Ota (M.), s. Kellner.
Ott (A.), Phosphate des Harns 152. — Bestimm. des Globulin im Harn 540.
Oudemans (A. C. jun.), Zersetzung des Kaliumchlorochromat durch Wärme 531. — Chem. Charakter und Drehungsvermögen aktiver Substanzen 65. — Dichte

Ausdehnungskoeffizient und Brechungsindex des Äthyläthers 70.
Ouvrard (S.), siehe: Troost.

Pabst (A.), Prüf. des Himbeersaftes 39.
Padé (L.), s. Dubois.
Paetow (U.), siehe: Michaelis.
Pätsch (Th.), Steingut mit Avanturinglasur 815.
Pahl (Fr.), Jodol 486.
Palm (R.), Ausscheidung des Pikrotoxins 93.
Palmer (G. M.), s. Michael.
Panaotovic (W.), p-Methylisatosäure 137.
Papasogli, s. Bartoli.
Parr (L. W.), Best. der Albuminoide 441.
Parr (S. W.), s. Caldwell.
Patterson (L. G.), Faseriges Bisilikat von Nelson Co., Virginia 202.
Paul (L. G.), Identität gemischter Oxaläther 305.
Pawlowsky (A.), Apparat zur Bestimm. der Bakterien in der Luft 93.
Pébal (L.), Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht 115. — Kohlenstoffnickel 642. — Krystallwassergehalt von Ferrocyannatrium 642.
Pellet (H.), Rübensaft, Menge 495. — Ammoniak in der Rübe 725.
Pellizzari (G.), Benzamsäuren 391. — Reduktion des Nitrobenzylchlorids 533.
Penfield (S. L.), Krystalle von Analcit am Lake Superior 41. — Krystallisierter Tiemannit und Metacinnabarit 369.
Penzoldt (F.), Harn nach Naphtalingebrauch 939. — Siehe: Fischer.
v. Perger (H.), Einw. von Acetessigäther und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen 669.
Périllon, Schnelle Bestimm. von Kohlenstoff, Phosphor etc. im Eisen und Stahl 203.
Perkin (W. H.), Magnetische Zirkularpolarisation 129. — Undecylensäure 270. — Bildung von Säuren aus Aldehyd 270. — Bildung geschlossener Kohlenstoffketten 323. — Undecylensäure 643. — Bildung von Säuren aus Aldehyden und Bildung von Ketonen 792. — Magnetische Rotation von Mischungen 866.
Perkin (W. H.) und Bellenot (G.), p-Nitrobenzoylessigsäure 615.
Perkin (W. H.) und Calman (A.), Benzoylessigsäure 197. 456.
Petermann (A.), Menge des Rübensafts 495.
Peters (K.), Leinölsäure 909.
Petit und Dujardin-Beaumetz, Hopeïn 239.
Petri, Darst. eines grünen Farbstoffes 942.
Petrovitsch (M.), Alkalische Reaktion von Brunnenwasser 664. — Zwetschen- und Tresterbranntwein 748. — Mufs jeder Wein Weinstein enthalten? 748.
Pettenkofer, Gesundheitsschädlichkeit hefetrüber Biere 315.
Pettersson (O.), s. Nilson.
Pfeffer, Stoffaufnahme in die lebende Zelle 870.
Pfeiffer und Lehmann, Füttern mit Zucker 877.
Pfeiffer (E.), siehe: Genth.
Pfeiffer (Th.), Stoffwechselprodukte, Bestimm. im Kot 347. — Best. des Stickstoffs der Stoffwechselprodukte 947.
Pfitzinger (W.), Chinolinderivate aus Isatinsäure 308.
Pflüger (E.), Best. des Harnstoffs 954.
Pflüger (E.) und Schenk (Fr.). Titration des Harnstoffs 248.
Pfordten (O. Freiherr von der), Titan 907.
Pfungst (A.), Einw. von Nitromethan auf Chlorhydrine 644.
Philip (M.), Einw. des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin 767.
Phillips (J.), Bestimm. von kaust. und kohlens. Alkalien nebeneinander 682.
Pickel (M.), Verbindungen des Phenylhydrazins 646.
Pickering (Sp. U.), Molekulargewichte 65. — Konstitution der wasserhaltigen und Doppelsalze 69. — Modifikation der Doppelsulfate 84. — Über Valenz 113. — Einfl. der Temperatur auf die Verbindungswärme 355. 660. — Modifikationen der Doppelsulfate 531. — Krystallwasser 609. — Natur der Lösungen 898. — Siehe: Aston.
Pieper, Thomasschlacke zum Düngen 95.
Piper (R.) und Rotten (M.), Darst. von Methylalkohol 927.
Piutti (A.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diphenylaminphtaleïn 551. — Succinderivate des Diphenylamins 551. — Phtalylasparaginsäure 551. — Varietät des Asparagins 719.
Plaats, siehe: van der Plaats.
Plaats (J. D.), siehe: van der Plaats.
v. Planta (A.), Nektararten 367. — Siehe: Schulze (E.).
Planté (G.), Akkumulatoren 210.
Plugge (P. C.), Absch. des Strychnins aus dem tier. Organ. 90. — Andromedotoxin 91. — Andromedotoxin in Pflanzen 324.
Pohl (J.), Best. des Globulins im Harn 861.
Polacci, Superoxyde als Oxydationsmittel 241.
Poleck (Th.), Thermen von Warmbrunn 369.
Pollizer (S.), Nährwert von Verdauungsprod. des Eiweifs 481.
Popper (A.), Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht 115. — Atomgewicht des Antimons 641.
Portele (K.), Maiskorn 94.
Posner (C.), Eiweifs im Harn 730.
Possetto, siehe: Mazzari.
Potier (A.), Theorie der Kältemischungen 50.
Pototzky (W.), Jodoformgeruch 288.
Pouchet (P.), Analyse der Trinkwässer 27.
Pringsheim, Chem. Wirk. des Lichtes 790. — Zerlegung der Kohlensäure durch Chlorophyll 839.
Priwoznik (E.), Bildung von Bittersalz 676.

Prost (E.), Geschichte der Platinsalze 666. — Einw. von Zinkstaub auf Benzylchlorid 817.
Purdie (T.), Einw. von Natriumalkoholaten auf Fumar- und Maleïnsäureäther 305.
Putz (H.), Graphiterde des Passauer Waldes 369. — Reduktion der Kohlensäure im pflanzl. Organismus 774.

Quantin, Reduktion von Calciumsulfat 701. — Reduktion von Kupfersulfat bei der Weingärung 923. — Best. der Sulfate 948.

Rach (K.), Einw. von nascierender Blausäure auf Acetbernsteinsäureester 761.
Radot (R.), Apparate zur Entfernung der Kohlensäure aus Barium- und Strontiumcarbonat 752.
Raikow (P.), Beständiger Wäscher 769.
Raiman (E.), Fett der Cochenille 307.
Ramann, Der Ortstein im Dilluvium und Allnnium 509.
Rammvelsberg (C.), Krystallis. Silicocarbonat 446.
Rammelsberg (R.), Isomorphie zwischen Uran und Thorium 873.
Ramsay (W.), Wasserstoffsuperoxyd in Wässern 770. — Siehe: Williams.
Ramsay (W.) und Young (R.), Spannung der Quecksilberdämpfe 129. — Best. des Siedepunkts 354. — Dampfspannung von Brom und Jod 355. 663. — Spannung der Quecksilberdämpfe 513. — Dampfdichte des Chloralalkoholats 597. 835. — Abdampfung und Dissociation (Eigensch. der Essigsäure) 643. — Natur der Flüssigkeiten 865.
Raoult (F. M.), Anw. der Kryoskopie zur Bestimm. der Molekulargewichte 17. — Erstarrungsgesetz (Thymol und Naphtalin) 548.
Raschen (J.), siehe: Japp.
Raschig (F.), Verh. organischer Jodstickstoffe 66. — Jodstickstoff 115. — Knallsilber 570.
Raske (K.), Zur chemischen Kenntnis des Embryo 480.
Raydt, Verw. der flüssigen Kohlensäure 382.
Recoura, Umwandlung von Chromchlorür in Chromchlorid 418. 419.
Recoura (A.), Isomere Zustände des Chromsesquichlorids 293. 294.
Redlich (N. T.), Nutzbarmachung des kohlensauren Gases 824.
Redlich (Th.), Qualitative Best. von Rohrzucker 541.
Rée (Alf.), β-Sulfophtalsäure 616. — Siehe: Graebe.
Reed (J. H.), Dimethylnaphtochinolin 196. — β-Naphtoakridin 804.
Rees (A.), Helicin 723.
Reese (A.), siehe: Michaelis.
do Rego (Holdermann), Nachweis der Säurefarbstoffderivate im Wein 842.
Rehwald (F.), Gewinnung des Klebers 591.
Reichardt (E.), Bleiröhren der Wasserleitung 26. — Schwefelwasser von Langensalza 243. — Best. der Salpetersäure 858.
Reicher (L. Th.), Verseifungsgeschwindigkeit des Bernsteinsäureäthers 119. — Einw. von Chloralhydrat auf Basen 120.
Reichmann (M.), Milchverdauung im Magen 237.
Reidemeister (C.), Kalknatroncarbonat 447.
Reinhardt (C.), Darst. von haltbarer Jodkaliumstärkelösung 218. — Bestimm. des Schmelzpunktes der Fette 250.
Reinitzer (Fr.), Kenntnis des Glasätzens 941.
Reinke (J.), Krystallisierbarkeit des Xanthophylls 313.
Reinold, Apparat zum Messen des elektr. Widerstands von Flüssigkeiten 402.
Reinsch (P. F.), Gerbverfahren 942.
v. Reis (M. A.). Molybdänmethode zur Bestimmung des Phosphors 43. 437.
Reissmann (A.), Kohlensaures Ammoniak des Handels 242.
Reitmair (O.), siehe: Stutzer.
Reitz (Ph.), Säurefeste Bronze 192.
Renard (A.), Elektrolyse der Salze 257. — Propionsäure 760.
Renk, Bakterien und Grundwasser 27. — Verhalten des Luftstaubes 839.
Rennie (E. H.), Parabenzylphenol 392. 721.
de Renzi (E.), Chem. Reaktion des Blutes 44.
Reynolds (J. E.), Methode zur Illustrierung des periodischen Gesetzes 659.
Ricciardi (L.), Eruptionsprodukte des Atna 675.
Richardson (Cl.), Prüf. von Whisky 894.
Riche (A.), Wertbestimmung des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds 378.
Richter (K.), Platinieren von Zink 31.
Richter (L.), Disulfonsäuren des p-Toluidins 143.
Rideal (S.), Einw. von Ammoniak auf Chromyldichlorid 359. 664.
Riedel (O.), siehe: Wollfhügel.
Riehm (P.), siehe: Engler.
Rietsch (M.), siehe: Nicati.
Riggs (R. B.), Meteorit von Grand Rapids in Michigan 98.
Rindell (A.) und Hannin (F.), Stickstoffbestimmung 680.
Rinman (L.), Silberblechschwefelprobe 218.
Rischbiet (P.) und Tollens (B.), Raffinose aus Melasse und Baumwollensamen 35. 323.
Rjältschevsky, Blei in den Speisekonserven 926.
Roberts (M.), Hopeïn 39.
Robinson (H.), Ceroxyde 907.
Roch (C.), siehe: Bischof.
Rodatz (P.), siehe: Stohmann.
Römer (A.), Chlorierung brennbarer Gase 643.

Röse, Nachw. der Salicylsäure im Bier und Wein 412.
Röse (E.), Nachw. von Fuselöl 102.
Rössler's Tiegelschmelzofen 160.
Röttger (H.), Pfefferfrucht, chemische Untersuchung 954.
Rohn (G.), Desinfektion durch Hitze 634.
Rohrbeck (H.), Thermostaten 705.
Roland (L.), siehe: Spring.
Romburgh, siehe: Van Romburgh.
Roozeboom (H. W. B.), Dissociation des Hydrats $HBr2H_2O$ 66. — Löslichkeit von Stickstoffoxyd 466. — Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid 467. — Dissociation flüssiger Verbindungen 498. — Dissociation der Verbindung $NH_4Br. 3NH_3$ 498.
Roscoe (H. E.), Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe 449.
v. Rosen (H.), siehe: Dragendorff.
Rosenfeld (G.), Entstehung des Acetons 430.
Rosenstiehl und Lauth, Paratoluidinsulfat als Reagens auf Salpetersäure 123.
Rosenthal (C.), Chem. Nachw. von Blutfarbstoff im Harn 251.
Rosenthal (Th.), β-Sulfopropionsäure 419.
Roser (W.), Pyridincarbonsäuren 720.
Rospendowski, Isomere Naphtylphenylcarbonyle 455.
Rotten (M.), Gewinnung von diastasereichem Malz 751. — Siehe: Piper.
Rougemont (W.), siehe: Reckurts.
Rousseau (G.), Manganite der alkalischen Erden 241. — Manganate des Bariums und Strontiums 342. — Manganite des Natriums 692.
Roux (L.), Einw. von Chloraluminium auf Haloidderivate des Naphtalins 617. — Siehe: Barbier.
Rowig (E.), siehe: Anschütz.
v. Rozsahegyi (A.), Luft in Buchdruckereien 41. — Arbeiten in komprimierter Luft 41.
Rudeck (E.), Best. des Ozons 948.
Rzehak (E. C. F.), Fixation von Farbentönen auf Wolle 605.

Sabatier (P.), Teilung einer Base zwischen zwei Säuren 714. — Chromate 715.
Sadler (B.), siehe: Headden.
Sänger (A.), Unterphosphorsäure 356.
Saglier (A.), Kupferammoniumjodid 667.
Sahli (H.), Automatischer Regulator für Brütöfen 658.
Salamon (A. G.) u. de Vere Mathew (W.), Einfl. von Phosphaten auf Gärungen 110.
Salkowski (E.), Gift der Miesmuschel 24. — Schwefelbestimm. 245. — Harnstoff, Bestimm. 251. — Kreatininbestimm. im Harn 252. — Oxalsäurebestimm. im Harn 251. — Eiweifsfäulnis 280. — Schwefel in den Fäces 285. — Best. der reduzierenden Subst. im Harn 441. — Best. der Schwefelsäure und Ätherschwefelsäure im Harn 541. — Entstehung der Aromat. Substanzen im Tierkörper 584.
Salkowski (J.), Handel von Kunst- und Mischbutter 441.
Salomonowitsch (S.), siehe: Dragendorff.
Saltet (R. H.), Efsbare Schwämme 41.
Salzbergwerk Neustafsfurt, Darst. von Magnesia 941.
Salzer (Th.), Unterphosphorsäure 356. 641. — Aschenbest. 941.
Salzmann (F.), Thermoelektrische Mafsbestimmungen 513.
Sanger (C. R.), siehe: Hill.
Sarrau (E.), Spannung der gesättigten Dämpfe 50. — Charakteristische Gleichung der Kohlensäure 113.
Sartig (J.), o-Amidometaxylolsulfonsäure 144.
Saytzeff (A.), Oxydation der Öl- und Elaïdinsäure 363. — Siehe: Gortaloff, siehe: Tschebotareff.
Schacherl (G.), siehe: Garzarolli-Thurnlackh.
Schädler (C.), Prüf. von Sesamöl 950.
Schär (E.), Pharmakognostische Unters. von Nux vomica 41.
Schaffer (F.), Trockenbeerweine 100.
Scheibler (C.), Darst. von Monostrontiumzucker 220. — Gewinnung phosphorreicher Thomasschlacke 285. — Patente für die Zuckerindustrie 332. — Pseudo-Saccharin 495. — Verh. der alkalischen Erden gegen trockne Kohlensäure 771.
Schenk (Fr.), siehe: Pflüger.
Scheufelen (A.), Eisenverbindungen als Bromüberträger 166.
Scheurer-Kestner, Schwefelsäurefabrikation 445. — Ammoniaksodafabrikation 447.
Schiefferdecker (P.), Mikrometerschraube der Mikroskope 514. — Neues Mikrotom 678.
Schiele, Wassergas 703.
Schiff (H.), Oxalamidobenzoësäuren 391. — Tetramido- u. Metamidobenzoësäuren 391.
Schjerning (W.), Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen durch optische Gläser 513.
Schlagdenhauffen (Fr.), siehe: Heckel.
Schleselman (J.), siehe: Carnelley.
Schliwa (R.), Entphosphorung und Entschwefelung des Eisens 111.
Schlösing (Th.), Ammoniak im Boden 501. 726. — Best. des Ammoniaks 799. — Best. des Ammoniaks mit Magnesia 738.
Schmidt (E.), Jervasäure 792. — Caffeïn 792. — Äpfelsäuren 792. — Zinksalz der Methyläthylessigsäure 792. — Angelicasäure in der Sumbulwurzel 792. — Chelidonsäure 792. — Berberisalkaloide: Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin 804. — Vanillin in der Asa foetida 891.
Schmidt (H.), Titration saurer Wolframate 649.
Schmidt (K.), Buntfeuermasse 176. — Reflexion 866.
Schmidt (R. E.), siehe: Lunge.

Schmidt-Mühlheim (A.), Nachweis von Finnen in Wurst 218.
Schmieder (J.), Poliporus officinal. 774.
Schmitz (S.), Best. des Stickstoffs in Steinkohlen und Koks 680.
Schneider (L.), Chem. Bindung des Phosphors im Eisen 941.
Schnell (A.), Nitromethylsalicylaldehyd 469.
Schober (J.), Verbrennungsöfen 658.
Schöpff (M.), Amidoxime u. Azoxime 821.
Scholvien (L.), Knallsäure 50.
Schoop (P.), Fabr. der Arsensäure 252. — Spektroskopische Untersuchungsmethode in der Anilinfarbenindustrie 331. — Siehe: Löbisch.
Schotten (C.), Gallensäuren 344.
Schreib (H.), Darst. von Ammoniaksoda 825.
v. Schröder (W.), Bild. des Harnstoffs in der Leber 285. — Ernährung 8—15jähger Kinder 314.
Schubert (St.), siehe: Hönig.
Schütze (R.), Sauerwasser in der Stärkefabrikation 780.
Schützenberger, Gelatin 555.
Schützenberger (P.), Proteïnsubstanzen 91.
Schultze (C.), Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalt 495.
Schulz (O.), Benzoylazoxime 471.
Schulze (B.), siehe: Weiske.
Schulze (E.), Stickstoffhaltige Bestandteile der Kürbiskeimlinge 14. — Best. der stickstoffhaltigen Pflanzenbestandteile 680.
Schulze (E.) und Bosshard (E.), Neue stickstoffhalt'ge Pflanzenbestandteile 93. — Amidosäuren aus Eiweifsstoffen 214.
Schulze (E.) und v. Planta (A.), Vernin in Corylus und Pinus 523.
Schulze (E.), Steiger (E.) u. Bosshard (E.), Stickstoffhaltige Bestandteile einiger Halmfutterstoffe 926.
Schulze (R.), Pyknometer 513.
Schwarz (Fr.), Protoplasma 839.
Schwarz (H.), Glasstudien 825.
Schwedische Landwirtschaftsakademie, siehe: Verwaltungskomitee.
Schweifsinger (O.), Flammenreaktion auf Kalium und Natrium 331. — Unters. von Extrakten 813.
Schweitzer, siehe: Degener.
Seegen (F.), Umw. des Peptons durch die Leber 238.
Seegen (J.), Gärungsfähige Substanzen im Blut 410. — Zucker im Blut 479. — Zucker im Harn 730. — Vermögen der Leber, aus Fett Zucker zu bilden 809.
Seelig (H.), Molekularkräfte 354.
Sell, Milchbutter 748. — Kunstbutter 958.
Sembritzky (Ph.), Chemie der Milch 201.
Sendtner (R.), Condensed Beer 748.
Senier (A.), Geschichte des Cyanurchlorids 310. 793. — Geschichte der Formyl- und Thioformylderivate des Anilins 391.
Serrant, Sozolsäure 521.
Serrant (E.), Rosolen 12.
Seyffert (E.), Picolinsäure u. Nicotinsäure 934.
Shea, siehe: O'Shea.
Shepard (Ch. U.), Meteorit von Fomattan, Jalisco, Mexiko 43. — Meteoreisen von Trinity-County, Californien 371.
Shimidzu (T.), siehe: Divers.
Sidersky (S.), Beziehungen zwischen dem Strontian und Rohrzucker 57.
Sieber (M.), siehe: Nencki.
Sieber (N.), Pigmente der Chorioidea und der Haare 938.
Silber (P.), siehe: Ciamician.
Simanowsky (N. P.), Hefetrübe Biere 315.
Siwoloboff (A.), Trichlorhydrin des Mannits 792.
Skalweit, Best. des Glycerins im Wein und Bier 541.
Skinner (W.), Atropin, Cocaïn u. Caffein 887.
Skraup (Zd. H.), Farbenreaktion zur Beurteilung der Konstit. der Carbonsäuren des Pyridins 792. — Konstitution des Cinchonins 885.
Skraup (Zd. H.) und Brunner (Ph.), Chinolinderivate 797. — Chinolinbenzocarbonsäure 881.
Smith (E. F.) und Knerr (E. B.), Aus Salicylsäure erhaltene Substitutionsprodukte 822.
Smith (E. F.) und Hoskinson (W. S.), Elektrolyse der Molybdänlösungen 6.
Smith (F. S.), siehe: Austen.
Smith (H. E.), siehe: Chittenden.
Smith (H. L.), Neue Einschlufsmasse für mikroskopische Präparate 448.
Smith (J.), Gew. von Zinn aus verzinnten Eisenabfällen durch Elektrolyse 190.
Smith (W. Th.), Narkotisches Prinzip des Hopfens 41.
Smith (W.), Coutts (J. F. H.) und Brothers (H. E.), Phenole des Gebläseofenteers 73. 520.
Smolka (A.), Pikrate 273.
Snape (H. L.), Aromatische Cyanate und Carbamate 312. 646. — Einw. von Phenylcyanat auf Alkohole und Phenole 388.
Snow, Prüfung des Pankreatins 744.
Sobieczky (J.), siehe: Kliemetschek.
Société anonyme Le-Ferro-Nickel in Paris, Ferroneusilber 560.
Söderbaum (H. G.), Platosooxalsäure 230.
Sohnke (J.), Verh. der Mikroorganismen in kohlensaurem Wasser 699.
Solcz, siehe: Farbaky.
Soltsien (P.), Entbitterung der Lupinen 349. — Quecksilbergehalt asturischer Zinkblende 873. — Lupinenbrot 910. — Citrusöle 936.
Sonnenschein (Ad.), Trocknen von Fetten 677.
Sorby und Daelen, Mikroskopisches Gefüge von Eisen und Stahl 750.

Sorger (C.), siehe: La Coste.
Soyka (J.), Bodenfeuchtigkeit u. Milzbrandbacillus 811.
Späth (F.), Welche Temperaturen sind beim Genufs warmer Speisen und Getränke zulässig 314.
Spica (G.), siehe: Canzoneri.
Spindler (H.), Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organ. und unorgan. Verbindungen 228.
Spohr (J.), Inversion des Rohrzuckers durch Säuren 385. — Einfl. der Neutralsalze bei der Inversion des Rohrzuckers 601.
Sprenger, Analyse von Stahl u. Eisen 949.
Spring (W.), Legierungswärme von Blei und Zinn 789. — Reaktion von Bariumcarbonat auf Natriumsulfat unter Druck 849.
Spring (W.) und Bourgeois (Ed.), Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure 662.
Spring (W.) und Lecrenier (Ad.), Relative Reaktionsfähigkeit der Haloidderivate des Schwefels 663.
Spring (W.) u. Roland (L.), Kohlensäuregehalt der Luft 81.
Stadelmann (E.), Pathol. Säure im Harn von Diabetikern 284.
Stallard (G.), Monobromphtalsäuren 197. 452.
Stanecki (Th.), Ein sich depolarisierendes Element 46.
Stanfort, Algin 896.
Stanley (A.), Natriumdichromat 853.
Steiger (E.), siehe: Schulze.
Stephan (R.), Amidosäuren 470.
Stern (H.), Bildungsstätte von Gallenfarbstoff 481.
Sternberg (A.), siehe: Hempel.
Stewart (J.), Wirk. und Anwendung des Naphtalins 348.
Stingl (Th.) und Morawsky (Th.), Sojabohne 724.
Stöhr (C.), Coniin 836.
Stohmann, siehe: Henneberg.
Stohmann (F.), Verbrennungswärme des Benzols 548. — Gegen Thomsen 548.
Stohmann (F.), Rodatz (P.) und Herzberg (H.), Kalorimetr. Unters. 266. — Wärmewert der Oxybenzole 545. — Wärmewert der Homologen d. Phenols 898.
Stolba (F.), Aufschliefsen der Silikate 203.
Stracciati (E.), siehe: Bartoli.
Strache (H.), siehe: Weidel.
Streatfeild (F. W.), siehe: Meldola.
Strecker, Erschöpfung und Bereicherung des Bodens an Stickstoff 726.
Streng (A.), Mikroskopisch-chemische Reaktionen 43. — Mikroskopisch-chemische Reaktion auf Natrium 488. — Best. von Kobalt und Nickel 488.
Striegler (M.), Melanurensäure 274.
Strohecker (J. R.), Die Ceroxyde in praktischer Anwendung 359. — Ceritoxyde etc. in dilluvialen Thonen 359. — Cer in den Hainstädter Thonen 642 und 642.
Strohmer (F.), Absorptionsapparat für Kohlensäurebestimmung 538. — Siehe: Meissl.
Strohmeyer (W.), Mafsanal., Best. des Eisens 740.
Stuart (Ch. M.), Nitrobenzalmalonsäuren 517. — Einw. von Zimmtsäure auf Malonsäure 760.
Stutzer, Verdauung der Proteïnstoffe 809.
Stutzer und Werner, Fütterung mit Diffusionsrückständen an Milchkühe 926.
Stutzer (A.), Proteïnverdauung 285. — Thomasschlacken 725. — Chilisalpeter als Düngemittel 873. — Vierbasisch phosphorsaures Kali 925.
Stutzer (A.) und Reitmair (O.), Best. des Fuselöls 603. — Fuselbestimm. im Trinkbranntwein im Kapillarimeter 844. — Prüf. der Trinkbranntweine 951.
Suida (W.), siehe: Mauthner.
Sullivan, siehe: O'Sullivan.
Sutton (F. S.), Einführung von Arsen nach dem Tode 24.
Swaving (M. A. J.), Bestimm. der Alkaloide in Chinarinden 102.
Szilasi (J.), Diphenylaminreaktion in der Milchanalyse 956. — Siehe: Grittner.
Szymanski (F.), Allylschwefelsäure 184. — Malzpepton 234. — Mikrochem. Prüf. von Pflanzensamen auf Eiweifskörper 799.

Tacke (B.), Bild. von Kohlenoxyd 857. — Bildung von gasförmigem Stickstoff im tier. Stoffwechsel 939.
Tamba (K.), Verh. der Ptomaïne 505.
Tanret, Pommeranzenschalenbestandteile 395.
Tappeiner (H.), Hippursäurebildung 945.
Taylor (J.), Bereitung von Chlorgas 178.
Taverne, Indigobestimm. im Wollenstoff 398.
Teed (F. L.), Zersetzung des Kaliumchlorats beim Erhitzen 66. — Kaliumchlorat 181.
Teplow (M. N.), Die Schwingungsknotentheorie 786.
Terreil, Auripigment und Enthaaren der Häute 611.
Thabuis (Fr.), Mineralwasser von Chabetout 202.
Thierfelder (H.), Bildung von Glykuronsäure 408. — Caseïnpeptone 946.
de Thierry (M.), Apparat zur Bestimm. des Wasserstoffsuperoxydes 328.
Thompson (C.), siehe: Wright.
Thoms (H.), Bitterstoff der Kalmuswurzel 626.
Thomsen (J.), Verbrennungswärme des Benzols 547. — Gegen Stohmann 548.
Thomsen (Th.), Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen 789.
Thomson (R. T.), Best. von Eisen und

Thonerde in mineralischen Phosphaten und Düngern 602.
Thomson (W.), Eigenschaften des Kautschuks 543.
Thümmel (K.), Quecksilberoxybromide und -oxychloride 100.
Thurnlackh, siehe: Garzarolli-Thurnlackh.
Tiesenhausen (Baron H.), siehe: Dragendorff.
Tilden (W. A.), Kalorim. Unters. der Salze 610.
Timiriazeff (C.), Chlorophyll 428.
Tittelbach (R.), Paraffinum liquidum et solidum 252.
Tivoli (D.), Verb. von Platin mit Arsen 570.
Tölle (E.), siehe: Elbs.
Tollens (B.), Melitose aus Eucalyptusmanna 37. 323. — Raffinose oder Melitose 322. — Normallösungen 678. — Siehe: Creydt. — Siehe: Herrmann. — Siehe: Rischbiet.
Tommasi (D.), Elektrolyse chemischer Verbindungen 209. — Gesetz der therm. Konstanten 266. — Effluviographie 657.
Toth, Best. des Phenols 861.
Traube (J.), Fuselbestimmung 954.
Trey (H.), Katalyse des Methylacetats 929.
Tribe (A.), siehe: Gladstone.
Troost (L.) und Ouvrard (L.), Doppelphosphate des Thors, Zirkons und Kaliums 594.
Tschaplowitz (F. C.), Pflanzenphysiologische Gesetze 1. — Wachstum der Pflanzen 926.
Tschebotareff (A.) und Saytzeff (A.), Einw. von Jodäthyl und Zink auf Butyron 365.
Turner (Th.), Einfl. des Siliciums auf die Eigensch. des Gufseisens 107. 174. 495. Siehe: Jordan.
Tuxen (C. F. A.), Umbildung stickstoffhalt. Düngerstoffe im Boden 281.

Uffelmann, Nachw. des Fuselöls in Spirituosen 745.
Uffelmann (J.), Oxydation des Ammoniaks im Wasser und Boden 812.
Ulsch (K.), Bestimm. des Stickstoffes 375.
Umbach (C.), Einfl. des Antipyrins auf die Stickstoffausscheidung 774.
Unna (P. G.), Medizinische Seifen 462. — Darst. einer guten Karminlösung 799.

Valentine (E. P.), Kaolin 202.
Van der Plaats (J. D.), Berechnung einiger Atomgewichte 561. — Brom und Bromwasserstoffsäure 567. — Quecksilberdämpfe 667. — Sauerstoff im Silber 906.
Van Deventer (Ch. M.), Einw. von Kali auf überschüssiges Chloralhydrat 122.
Van Dorp, siehe: Hoogewerff.
Van Geuns (J.), Einfl. des Pasteurisierens auf die Milch 30.
Van Romburgh (P.), Einw. von Salpetersäure auf das Benzamid 323.
Van t'Hoff (J. H.), Der chemische Gleichgewichtszustand 353. — Dissociation des Hydrats $HBr.2H_2O$ 466.
Varenne (E.), Koagulation des Albumins 199. — Koagulation des Hühnereiweifses 537.
Vaughan (V. L.), Tyrotoxicon 70. — Ptomaïn aus giftigem Käse 405.
Veley (V. H.), Reinigung von Leuchtgas 350. — Schwefelverbindungen des Bariums 859. 664.
Venator, Einw. von Ätznatron auf Metalle 416.
Vere Mathew, siehe: Salamon.
Verneuil (A.), Einw. von Chlor auf Kaliumselenocyanat 689.
Verwaltungskomitee der Kgl. Schwedischen Landwirtschaftsakademie, Amtliche Kontrolle der Milch 632.
Vieille, siehe: Berthelot.
Vieth (P.), Ätherlösliche Substanz im Fliefspapier 782.
Vignal (H.), Best. des Chroms 246. 507.
Vignon, Darst. von Cocaïn 528.
Vincent (C.), Propylamine 721. — Reaktion von Dipropylamin mit Metallsalzen 793.
Vincent (C.) und Chappuis (J.), Einw. von Alkylchloriden auf Ammoniak 306. — Einw. von Alkylchloriden auf Ammoniak und die Methylamine 792.
Virchow (C.), Untersch. von Natur- und Kunstbutter 840.
Vogel (H.), Neue Fortschritte in der Photographie 782.
Vogel (H. W.), Chemische Wirkung des Lichtes 785.
Vogt (A.), Gewinnung von Schwefel und kaustischer Magnesia 736.
Vogt (J. H. L.), Über Schlacken 747.
Vogt (K.), Einw. von primären aromat. Aminen auf Benzoïn 645.
Volpert (F.), Best. des Invertzuckers 955.
Vortmann (G.), Direkte Best. des Chlors neben Brom 679. — Anw. von Natriumthiosulfat 857. — Nachw. von Blausäure 856.
Vulpius (G.), Geringe Haltbarkeit der Lösungen salicylsaurer Salze 21. — Prüfung von Mandelöl 251. — Lanolin 527. — Milchzuckerprüfung 745. — Thalleiochinreaktion 746. — Ätherprüfung 832. — Synthese des Thallins 856.

Wachsmuth (O.), Prüf. von Mischungen von Zinn und Blei 491.
Wächter (H.), Bleichen mit Chlorkalk 928.
Wagner (H.), siehe: Michel.
Wagner (P.), Thomasschlacken als Dünger 606.
Wahl (M.), Bakteriologische Unters. der Essener Abwässer 201.

Walberg (N.), Darst. der Natronchromate 221.
Wallach (O.), Terpene und ätherische Öle 146. — Kohlehydrate 916. — Azo- und Disazoverbb. 917.
Walter (J.), Verwendung des Phosphorsäureanhydrids 770. — Vork. des Akridins 804. — Einführung von Amid (H_2N) mittels Natriumamid 819. — Apparate für chemische Laboratorien 898.
Wanklyn (J. A.), siehe: Fox.
Warburg (O.), Bedeutung der organ. Säuren f. d. Lebensprozeſs der Pflanzen 726.
Warder (R. B.), Eyster's Schema für die qualitative Analyse 43.
Warington (R.), Einfl. des Gips auf die Nitrifikation 429. — Verteilung der Nitrifikationsfermente im Boden 924. — Siehe: Lawes.
Warnecke (H.), Hopeïn und salzsaures Hopeïn 673.
Watts (F.), Öl der Limonienblätter 407. 837.
Weber (K.), Geschichte der Anilinfarben 650.
Weddige (A.), Polymeres Trichloracetonitril 308.
Wehrenfennig (E.), Wirk. von abwechselnder Hitze und Kälte auf Metalle 687.
Weibel (L.), siehe: Lunge.
Weidel (H.) und Gläser (G.), Dichinolylverbindungen 803.
Weidel (H.) und Herzig (J.), Isocinchomeronsäure 366.
Weidel (H.) und Strache (H.), Konst. des α-Dichinolins 803.
Weigmann (H.), Chemische Unters. des Pfeffers 744. — Unterscheidung des Weinessigs von Essigsprit 744.
Weil (Fr.), Best. des Schwefels in Sulfiden 678.
Weil (H.), Diacetonamin 600.
Weiske (H.), Trennung des Eiweiſs von Peptonen 845. — Stickstoffbest. 857.
Weiske (H.), Schulze (B.) u. Flechsig (E.), Kommt der Cellulose eiweiſssparende Wirkung bei der Ernährung zu? 586.
Weiss (A.), Fluoreszenz der Pilzfarbstoffe 670.
Welch (J. C.), Eisenerze 243.
Weller (A.), Nachw. von Brom in Alkaloiden 245.
Wenz (J.), Verh. der Eiweiſsstoffe bei der Darmverdauung 217.
Weppen und Lüders, Prüf. des Jodkaliums 374.
Werner, siehe: Berthelot, siehe: Stutzer.
Werner (E.), Bromsubstitutionsprodukte der aromat. Reihe 789. — Siehe: Gal.
Werner (E. A.), Nachw. von Thallium 171.
Wernle (C.), siehe: Lunge.
Werth (J.), siehe: Osmond.
v. Werther (A.), Zuckerfütterung 926.
Weyl (Th.), Caseïn-(Milch)-Pepton 410. — Cholesterin 881.
Weyl (Th.) und Citron, Nitrate des Tier- und Pflanzenkörpers 39.
White (N.), Photogr. Schmelzfarbenbilder 607.
Whiteley (R. L.), Chemische Formel des Wollkeratins 200.
Wiborgh (J.), Neue kolorimetrische Schwefelprobe für Eisen 329.
Widman (O.), Darst. der Hydrocarbostyrile 795.
Wiebe, Reinigung städtischer Abwässer zu Essen 201.
Wieler (A.), Jungholzregion von Pinus sylvestris 94.
Wien (W.), Beugung des Lichtes 513.
Wiley (H. W.), Bestimm. von Essigsäure 844.
Willgerodt (C.), Tetrachlorthiophentetrachlorid 309. — Aromatische Jodidchloride 390. — Thiophenhaltiges Benzol 519. — Einw. von Acetonchloroform auf aromat. Kohlenwasserstoffe 795. — Halogenüberträger 907.
Willgerodt (C.) und Ferko (M.), Darst. der Mononitroanisole 323. — Einw. von Pikrylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin 795.
Willgerodt (C.) und Mohr (P.), o-p-Dinitrobenzolsulfonsäure 820.
Willgerodt (C.) und Wolfien, Bromchlorparaxylole 817.
Williams (Miſs K. J.) und Ramsay (W.), Allotrop. Modifikation von Stickstoff 642. — Best. von freiem Sauerstoff im Wasser 648. — Reaktionen, welche Nitroxyl- oder Nitrylchlorid geben 270. 792.
Willm (E.), Wasser von Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne) 781.
Wilsing (H.), Nährwert der Cellulose 153. — Best. der Schwefelsäure 490.
Wilson (H. W.), siehe: Japp.
Wimmel (Th.), Verunreinigung von Natriumdicarbonat 735.
Wing (J. F.), siehe: Michael.
Winkler (A.), Germanium, ein neues Element 242. 771.
Winter (H.), siehe: Herzfeld.
Wirtz (Q.), siehe: Anschütz.
Wislicenus (W.), Einw. von Cyankalium auf Laktone 573.
Witt (O. N.), Qualitative Analyse von Farbstoffen 174. 297. — Eurhodine 556. — Darst. von Salzsäure und Ammoniak 557. — Harze für mikrosk. Zwecke 670.
Witz (A.), Wärmewert d. Leuchtgases 175.
Witz (G.) und Osmond (F.), Oxycellulose zur Best. des Vanadins 438.
Wolf'sche Sicherheitslampe 684.
Wolf (Fr.), Best. des Invertzuckers 955.
Wolff (A.) und Nega (J.), Nachw. minimaler Mengen Quecksilber im Harn 540.
Wolff (Max), Desinfektion durch Temperaturerhöhung 41.
Wolffhügel (G.), Keimgehalt brauchbarer Trinkwässer 631.
Wolffhügel (G.) und Riedel (O.), Vermehrung der Bakterien im Wasser 697.
Wolfien, s. Willgerodt.

Wollheim (J.), Chlorophyllfarbstoff 871.
Wollny (E.), Wasserkapazität der Böden 281. — Kapillare Leitung des Wassers im Boden 281. — Temperatur der Luft 282. Bodenarten 283. — Kohlensäuregehalt der atmosph. Luft 289. — Spez. Gew. des Saatgutes 726. — Feuchtigkeit des Bodens 730. — Kohlensäuregehalt des Bodens 730.
Wood (E. Fr.), Bestimm. der Phosphorsäure im Stahl 100.
Wright (C. R.) und Thompson (C.), Chemie der Seifenfabrikation 399. — Best. von Harz in Seifen 443.
v. Wroblewski (S.), Dichte der flüssigen Luft und Atomvolum des Sauerstoffs 529. — Isopyknen 865.
Wurtz (A.) und Henninger, Einw. von Chloroxykohlensäureäthern auf Kaliumcyanat 122.
Wynne (W. P.), siehe: Japp.
Wyrouboff (G.), Spaltung der traubensauren Salze 184. — Tartrate 929.

Yoshida (H.), Kampheröl 392. — Siehe: Kellner.
Yoshii (T.), siehe: Kellner.
Young (A. V. E.), Reaktion zwischen [illegible] und Kaliumhydroxyd 642.
Young (S.), siehe: Ramsay.

Zaleski (St.), Pathologie der Zuckerharnruhr 327. — Eisengehalt der Leber 306.
Zaloziecki (R.), Leuchtkraft von Erdöl 557.
Zatzek (E.), siehe: Hönig.
Zechlin (P.), Mineralwasserfabrikation 239.
Zega (A.), siehe: Hatschek.
Zega (A.) und Buch (K.), Einw. von Anilin auf Orcin 615.
Zeisel (S.), Nachw. von Methoxyl 439. 391. — Einw. von Chlor auf Crotonaldehyd 914. — Siehe: Lieben.
Zimmermann (Cl.), Uran 569. — Atomgewicht des Kobalts und Nickels 569.
Zincken (C.), Vork. von Erdöl, Asphalt, Kohlenwasserstoffgasen, bituminösen Schiefern und Steinkohlen in Amerika 202.
Zinin (G.), Anw. der Elektrizität zum Versilbern und Vergolden 205.
Zinoffsky (O.), Gröſse des Hämoglobinmoleküls 97.
Zürcher (K.), Bildung von Anilinschwarz 31.
Zuntz (N.), Nährwert der Fleischpeptone 481.

II. Sachregister.

Abfallwässer, gewerbliche, Reinigung (Morgenstern, K.) 891. — Selbstreinigung (Müller, A.) 156.
Abwässer von Essen, bakteriolog. Unters. (Wahl, M.) 201. — Reinigung (Wiebe) 201.
Abwässern, Einfl. auf die chem. Zusammens. und die Gärkraft der Hefe (Hayduck, M.), 287.
Acenaphten, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563.
Acetamid, Verbindung mit Metallchloriden (André, G.) 195.
p-Acetamidotoluolorthoazodiäthyl (Wallach, O.) 917.
Acetamidotoluolorthoazodimethylanilin (Wallach, O.) 917.
Acetanilid, Einw. von Phosphorpentachlorid (Michael, A) 791.
Acetbernsteinsäureester, Einw. von nascierender Blausäure (Rach, K.) 761.
Acetessigäther, Einw. auf Hydrazoverbindungen (v. Perger, H.) 669. — Einw. von Homologen des Acetaldehyds (Engelmann, Fr.) 87. — Einw. von Alkoholaten (Isbert, A.) 913. — Synthese aus Cyanaceton (James, S. W.) 186.
Acetmesidid (Engel, W.) 54.
o-Acetmetatoluylendiamin (Wallach, O.) 917.
β-Acetnaphtalid (Maschke, L.) 824.
Aceton, Chlorderivate (Cloëz, Ch.) 931. — Einw. der Wärme (Barbier u. Roux) 675. — Entstehung (Rosenfeld, G.) 430. — Nachw. in pathol. Flüssigkeiten (Chautard, P.) 173.
Acetonchloroform, Einw. auf aromat. Kohlenwasserstoffe (Willgerodt) 795.
Acetondicarbonsäureester, Einw. auf Hydrazoverbindungen (v. Perger, H.) 669.
Acetonitrit, monosubstit. Haloidderivate (Henry, L.) 793.
Acetophenon, Einw. von Wärme (Barbier u. Roux) 675.
Acetoxypropionitril (Henry, L.) 422.
Acettoluidin (Hand, A.) 918.
Acettoluylendiamin (Wallach, O.) 917.
Acetylalphadinitrodiphenylaminsulfoxyd (Bernthsen, A.) 138.
Acetylcapramidoxim (Jacoby, O.) 795.
Acetylchlorid, Einw. von Phosphorpentachlorid (Michael, A.) 791. — Einw. von Aluminiumchlorid (Combes, C.) 907.
Acetylcumidin (Engel, W.) 54.
Acetyl-β-Imidobuttersäureäther (Canzoneri u. Spica) 532.
Acetylleukomethylenblau (Bernthsen, A.) 139.
Ackerboden, Fixation des atmosph. Stickstoffs (Joulie, H.) 22.
Acorin (Thoms, H.) 627.
Adenin (Kossel, A.) 345. — (Schulze und v. Planta) 524.
Adipinsäure, pyrogene Zersetzung (Hanriot) 117.
Adonidin (Cervello, V.) 535.
Äpfelsäure, Neutralisationswärme (Gal und Werner) 903. — optische Eigenschaften (Bell, L.) 118. 760. — Calciumsalze (Iwig u. Hecht) 646.
Äpfelsäuren (Schmidt, E.) 792.
Äquivalenz bei den Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts (Le Chatelier, H.) 659.
Aërobien, obligate (Liborius, P.) 579.
Äthantrisulfonsäure (Monari, A.) 51.
Äthenyl-β-Dinaphtylamin (Maschke, L.) 824.
Äther der organischen Säuren, Verbrennungswärme (Luginin) 49. — gechlorte (Godefroy, L.) 420. — Prüfung (Vulpius, G.) 831. — Synthese (Louïse, E.) 197.
Ätherische Öle, Brechungs- und Zerstreuungsvermögen (Gladstone, J. H.) 837. — Prüfung (Carles, P.) 125.
Ätherschwefelsäure, Best. im Harn (Salkowski, E.) 541.
Äthoxylmethylacetessigäther (Isbert, A.) 914.
Äthylacetessigätheramid (Isbert, A.) 914.
Äthyläther, Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Brechungsindex (Oudemans, A. C.) 70.
Äthylätherdampf, Zersetzung durch den Induktionsfunken (v. Klobukow, N.) 793.
Äthylalkohol (Einw. von Cyanbromid (Mulder, E.) 532. — Elektrolyse (Habermann, J.) 866.
Äthylamidoacetocyamidin (Duvillier, E.) 759.
Äthylbenzhydroximsäureäthyläther (Pflüger, P.) 52.
Äthylbenzole, gechlorte (Istrati) 123.

Äthylcitrat, Verbrennungswärme (Luginin) 50.
Äthylcyanacetat (Henry, L.) 422.
Äthyldaphnetin (Jung, O.) 42.
Äthyldiphenylcarbol, essigsaures (Tschebotareff u. Saytzeff, Gortaloff u. Saytzeff) 365. 366.
Äthyldiphenylharnstoff (Gebhardt, W.) 9.
Äthyldipropylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 8.
Äthylen, Einw. von Bromaluminium (Gustavson, G.) 759.
Äthylendiamin, Derivate (Fischer u. Koch) 643.
Äthylendisulfonsäure (Monari, A.) 51.
Äthylglykocyamidin (Duvillier, E.) 759.
Äthylidendibenzoylessigäther (Engelmann, Fr.) 88.
Äthylisoamylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Äthylisobutylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Äthylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517.
Äthylmonochlorcrotonsäure (Isbert, A.) 913.
Äthylmonochlorquartenylsäure (Isbert, A.) 918.
Äthylorthotoluidine (Chase; Norton, L. M.) 12. — (Norton u. Cuisine) 614.
Äthylparaoxybenzoësäure (Errera, G.) 533.
Äthylphenol (Errera, G.) 533.
Äthylphenyläthylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 9.
Äthylphenylharnstoff, unsymmetrischer (Gebhardt, W.) 9.
Äthylpiperidin (Ladenburg, A.) 881.
Äthylpropiopropionsäureäthyläther (Israel, A.) 185.
Äthylpropylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Äthylpyridin (Ladenburg, A.) 881.
Ätzen von Glas (Reinitzer, Fr.) 941.
Akkumulatoren (Planté, G.) 210.
Akridin, Vork. (Walter, J.) 804.
Alaun, Einw. von Kaliumhydroxyd (Young, A. V. E.) 642.
Albumin, Best. im Harn (Ott, A.) 540. — Koagulation (Varenne, E.) 199. — Trennung vom Globulin im Blutserum (Mikhailoff) 540.
Albuminimeter (Guttmann, P.) 438.
Albumosen (Kühne, W.) 482.
Aldehyde, Bildung von Säuren (Perkin, W. H.) 792. — Kondensationsprodukte (Lieben und Zeisel) 468.
p-Aldehydzimmtsäure (Löw, W.) 232.
Aldehydzimmtsäuredibromid (Löw, W.) 232.
Aldol, Verbrennungswärme (Luginin) 19.
Algin (Stanfort) 896.
Alkalien, Kohlensäure, Bestimm. neben kaustischen (Phillips, J.) 682.
Alkalihydrosulfide, Verh. gegen zusammengesetzte Äther (Göttig, Ch.) 270.
Alkalimetalle, Darst. (Castner, H. Y.) 941.
Alkalisilikate, Verarbeitung (The Bowsilate Company in Albany, New-York) 332.
Alkaloide aus Koch'scher Nährbouillon (Nicati und Rietsch) 214. — Ausmittelung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen (Beckurts, C.) 894. — Farbenreaktionen (Lenz, W.) 250. — (Beckurts, H.) 949. — Geschichte (de Koninck, O.) 721. 884. — Nachw. durch Jodjodkalium (Chibret und Izarn) 540. — Nachw. durch Kaliumpermanganat (Beckurts, H. 742.) — Natur und Eigenschaften (de Koninck, O.) 213.
Alkohol, Best. in gegorenen Flüssigkeiten (Bohlig, E. H.) 413.
Alkohole, mehratomige, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564. — Synthese (Louise, E.) 197.
Alkoholgärung lebender Eichbäume (Ludwig) 838. — eines Gemenges zweier Zucker (Bourquelot, Em.) 931.
Alkoholwassergemische (Gerlach, G. Th.) 85.
Alkylchloride, Einw. auf Ammoniak (Vincent u. Chappuis) 306. — Einw. auf Ammoniak und auf die Methylamine (Vincent u. Chappuis) 792.
Alkyljodide, Einw. auf Amidosäuren (Michael und Wing) 311.
Allanit (Jödings u Cross) 41. — von Nelson Co., Virginia (Memminger, C. G.) 202. — Zersetzungsprodukt dess. (Valentine, E. P.) 202. — (Eakins, L. G.) 675.
Allylphenyläthylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 9.
Allylschwefelsäure (Szymanski, F.) 184.
Aloetin, Nachw. (Dragendorff und Dietrich) 557.
Aloïn, Nachw. (Dragendorff u. Dietrich) 557.
Aluminium, Doppelsilikate mit Kalium und Natrium (Gorgeu, A.) 530. — Fluorsilikate (Chabrié, C.) 771. — Reduktion durch Kohle (Cowles, E. H. und A. H. und Mabery) 116. — Trennung vom Titan (Gooch, F. A.) 437.
Aluminiumbronze (Cowles, E. H. und A. H. und Mabery) 176.
Aluminiumchlorid, neue Reaktion (Combes, A.) 907.
Aluminiumkresylat (Gladstone u. Tribe) 136.
Aluminiumlegierung (Bourbouze) 572.
Aluminiumorthokresylat (Gladstone u. Tribe) 451.
Aluminiumsilber (Cowles, E. H. und A. H. und Mabery) 116.
Aluminiumsulfat, Prüfung (Hager, H.) 840.
Alunit, römischer, Aufschliefsung (Guyot, P.) 493.
Amid, Einführung mittels Natriumamid (Walter, J.) 819.
Amide der Kohlensäure, substituierte (Gebhardt, W.) 8. — Umwandlung in Amine (Baubigny, H.) 794.
Amidoanissäure (Balbiano, L.) 38.
m-Amidobenzoësäure (Hand, A.) 918.
Amidobenzolmetaazodimethylanilin (Wallach, O.) 917.
Amidodiphenylsulfonsäure (Carnelley und Schleselman) 392. 795.
Amidometaxylolsulfonsäure (Richter, L.) 144. (Sartig, J.) 144.
Amidomethyluracil (Behrend, R.) 123. — acetyliertes (Behrend, R.) 123.
Amidonaphtylentoluchinoxalin (Witt, O. N.) 557.

m-Amidoorthomethoxyzimmtsäure (Schnell, A.) 469.
Amidosäuren aus Eiweifsstoffen (Schulze u. Bosshardt) 214. — substituierte (Stephan, R.) 470.
Amidothiodiphenylamin (Bernthsen, A.) 138.
Amidotoluoldisulfonsäure (Hasse, H.) 86. — (Richter, L.) 143. 144.
Amidotoluolorthoazodimethylanilin (Wallach, O.) 917.
Amidotrimethylbutyllactinsäure (Weil, H.) 600.
Amidoverbindungen methylierter Benzole (Engel, W.) 54.
Amidoxime (Schöpff, M.) 821.
Amine, pyrogene Zersetzung (Müller, A.) 718. — Verbrennungswärme (Müller, A.) 66.
Ammelid, Synthese (Millot, A.) 818.
Ammoniak, Best. im Boden (Berthelot und André) 500. 502; (Schlösing, Th.) 501. — Best. mit Magnesia (Schlösing, Th.) 738. — Best. (Berthelot und André) 740. — (Berthelot u. André; Schlösing) 799. — Destillation (Bensemann, R.) 677. — Darst. 815. — (Witt, O. N.) 557. — Einw. auf Chromyldichlorid (Rideal, S.) 664. — kohlensaures, des Handels (Kraut, K.) 225. — (Reissmann, A.) 242. — Oxydation im Wasser und Boden (Uffelmann, J.) 312. — Verb. mit metallischen Permanganaten (Klobb, T.) 771. — Verdrängung durch andere Basen (Berthelot und André) 740. 799. — im Boden (Schlösing, Th.; Berthelot u. André) 726. — in der Rübe (Battut, L.; Pellet, H.) 725.
Ammoniakgas als Gift (Belky, J.) 889.
Ammoniaklösung, Elektrolyse mit Kohleelektroden (Millot, A.) 818.
Ammoniaksalze, Zersetzung durch Basen u. Metalloxyde (Berthelot) 609.
Ammoniaksoda, Darst. (Schreib, H.) 825.
Ammoniaksodaprozefs, Geschichte (Mond, L.) 189. — (Scheurer-Kestner) 447.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung des im Boden enthaltenen (Baumann, A.) 858.
Ammoniumarseniat (Bloxam, Ch. L.) 852.
Ammoniumcarbonat, käufliches (Kraut, K.) 225. — (Reissmann, A.) 242.
Ammoniumchlorid, Löslichkeit bei Gegenwart von Salzsäure (Engel, R.) 341.
Ammoniumdicarbonat, trockenes, Spannung (Berthelot und André) 867. — Zers. durch Wasser (Berthelot und André) 868.
Ammoniumoxalat, saures, Einfl. auf die Löslichkeit der neutralen Salze (Engel, R.) 268.
Ammoniumphosphovanadat (Gibbs, W.) 292.
Ammoniumsulfat, Einw. von salpetriger Säure (Emmerling, A.) 644.
Ammoniumvanadate (Ditte, A.) 419.
Ammoniumvanadinarseniat (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinchromat (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinjodat (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinmolybdat (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinoxalat (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinphosphate (Ditte, A.) 468.
Ammoniumvanadinwolframat (Ditte, A.) 468.
Amylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517.
Amylmonochloracetat (Hugounenq, L.) 365.
Anaërobien, obligate (Liborius, P.) 579.
Analcit (Penfield) 41.
Analyse, mikroskopische (Haushofer, K.) 488. — mikroskopisch-chemische (Haushofer, K.) 321. — quantitative, durch Elektrolyse (Moore, Th.) 647. — Schema für die qualitative (Warder) 43.
Andromedotoxin, Vork. in Ericaceen (Plugge, P. C.) 91. — in Pflanzen der Familie der Ericaceen (Plugge, P. C.) 324.
Angelikasäure, Vork. in der Sumbulwurzel (Schmidt, E.) 792.
Anhydrodioxytrimethylpyrrolin (Weil, H.) 601.
Anhydroorthosulfaminbenzoësäure (Fahlberg, C.) 20.
α-Anilidopropionamid (Stephan, R.) 470.
α-Anilidopropionitril (Stephan, R.) 470.
Anilin, Einw. von Aceton (Engler u. Riehm; Beyer, C.) 311. — Einw. von Isobuttersäure (Bardwell, F. L.; Norton, L. M.) 12. — Formylderivate (Senier, A.) 391. — Reinigung (Hugounenq) 238.
Anilinfarben, Geschichte und Fabrikation (Weber, C.) 650.
Anilinfarbenindustrie, spektroskopische Untersuchung (Schoop, P.) 331.
Anilinschwarz, Bildung (Zürcher, K.) 31.
Anisolphtaloylsäure (Nourrisson, C.) 801.
Anorganische Säuren, zusammengesetzte (Gibbs, W.) 356.
Anstriche, wetterbeständige für Metalle 557.
Anthracen, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563. — Synthese (Elbs, K.) 279.
Anthrachinon, Synthese von Homologen (Elbs, C.) 404.
Anthranilsäure, Einw. der salpetrigen Säure (Hand, A.) 918.
Anthropocholalsäure (Schotten, C.) 344.
Antimon, Atomgewicht (Popper, A.) 641. — natürliches (Kunz, G. F.) 97. — Trennung von Arsen (Carnot, A.) 799. — Trennung von Zinn (Carnot, A.) 740. — (Girard, H.) 949.
Antimonchlorsulfür, therm. Unters. (Berthelot 132.
Antimonigphosphowolframate (Gibbs, W.) 571.
Antimoniomolybdat (Gibbs, W.) 572.
Antimonsalze, Verhalten zu Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff (Berthelot) 133.
Antimonsulfat, Einw. von Wasser (Hensgen, G.) 641.
Antimonsulfid, therm. Unters. (Berthelot) 130.
Antimonsulfür, Eigenschaften (Ditte, A.) 180. — Einw. auf Schwefelkalium (Ditte, A.) 178. — therm. Unters. (Berthelot) 133. — multiple Zustände (Berthelot) 133.
Antimonverbindungen, aromatische (Michaelis und Reese) 577.
Antimonwasserstoff, Verflüssigung und Erstarrung (Olszewski, K.) 852.

Antisepticum, neues (Lister) 947.
Apatite (Ditte, A.) 781.
Apfelsinenöl (Soltsien, P.) 936.
Apomorphin, anästhesierende Wirkung (Bergmeister u. Ludwig) 111.
Apomorphinlösungen, Grünfärbung (Mylius, E.) 286.
Apparat zum Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen (Jolles, A.) 787.
Apparate für chemische Laboratorien (Walter, J.) 898.
Arabonsäure (Bauer, R. W.) 643.
Arsen, Bestimm. in Erzen und metallischem Kupfer (Lehmann und Mager) 124. — Bestimm. (Headden und Sadler) 378. — Bestimm. (Mac Cay, L. W.) 649. — Einführung nach dem Tode (Sulton, Fr. S.) 24. — Nachw. (Hager, H.) 680. — schnelle Bestimm. im Eisen u. Stahl (Périllon) 208. — Trennung u. Bestimm. (Lesser, E.) 788. — Trennung von Antimon u. Zinn (Carnot, A.) 799.
Arseniate, krystallisierte (Coloriano) 595. 691.
Arsenigphosphowolframate (Gibbs, W.) 571.
Arsenigwolframsäure (Gibbs, W.) 356.
Arsenikesser in Steiermark (Knapp, B.) 217.
Arseniovanadate (Gibbs, W.) 292.
Arseniovanadicovanadate (Gibbs, W.) 292.
Arsensäure, Bestimm. (Fresenius, R.) 682. — Fabrikation (Schoop, P.) 252. — Hydrate (Joly, A.) 66. — maſsanalyt. Best. (Joly, A.) 193. — normale Sättigung durch Kalk u. Strontianwasser (Blarez, Ch.) 850.
Asbestindustrie 125.
Aschen, Best. mittels des Leidenfrost'schen Tropfens (Salzer, Th.) 941.
Asclepiadin (Gram, Chr.) 735.
Asclepin (Gram, Chr.) 735.
Asclepion (Gram, Chr.) 735.
Aseptol, antisept. Eigensch. (Hüppe, F.) 940.
Asparagin (Schulze und v. Planta) 524. — Assimilation durch die Pflanze (Baessler, P.) 806. — neue Varietät (Piutti, A.) 719.
Asparaginsäure, inaktive (Michael u. Wing) 269.
Asphaltanalyse (Bein, S.) 204. — mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Val de Travers (Iwan, A.) 369. — Vork. in Amerika (Zincken, C.) 202.
Atmung der Pflanzen (Bonnier u. Mangin) 394.
Atomaufbau in den chemischen Verbb. (Mann, L.) 786.
Atomgewichte von Stas, Berechnung (Van der Plaats, J. D.) 561.
Atomvolumen (Lossen, W.) 658.
Atropin (Schmidt, E.) 804. — (Skinner, W.) 887. — Nachw. (Beckmann, E.) 603. — Reaktionen (Flückiger, F. A.) 501.
Atropinvergiftung (Kratter, J.) 217.
Auge, physiol.-chemische Unters. (Michel u. Wagner) 938.
Auripigment, käufliches (Terreil) 611.
Austrium (Linnemann, C.) 497. — (Lecoq de Boisbaudran) 516.
Ausströmungsozonometer (Mulder, E.) 83.
Azobenzol, Bromsubstitutionsprodukte (Janovsky, J. V.) 721.
Azoderivate, neue (Mazzara, G.) 552.
Azodimethylhydrochinon (Baessler, A.) 671.
Azofarbstoffe aus Diphenyl (Carnelley und Schleselman) 392. 795.
Azotometrie (Knop, W.) 680.
Azoverbindungen, Konstitution (Meldola u. Streatfeild) 669. — (Wallach, O.) 917.
Azoxime (Schöpff, M.) 821.

Bacterium aceti (Brown, A. J.) 200. — chem. Wirkung der Reinkulturen (Brown, A. J.) 697.
Bacterium xylinum (Brown, A. J.) 700.
Bakterien im Eise (Fränkel, C.) 734. — im lebenden Gewebe gesunder Tiere (Hauser, O.) 215. — in mit Kohlensäure unter Druck gesättigtem Trinkwasser (Sohnke, J.) 699. — im Trinkwasser (Bolton, M.) 732. — quantit. Bestimm. ders. in der Luft (Pawlowsky, A.) 93. — reduzierende und oxydierende Eigenschaften (Heraeus, W.) 699. — Sauerstoffbedürfnis (Liborius, P.) 579. — und Grundwasser (Renk) 27. — Verhalten im Brunnenwasser (Heraeus, W.) 699. — Vermehrung im Wasser (Wolffhügel und Riedel) 697. — Vork. im Blut (v. Fodor, J.) 922. — siehe auch Mikroorganismen.
Bakteriologische Untersuchungsmethoden vom Standpunkte des Biologisten (Klein, E.) 236. 699. — Untersuchungen von pathogenen Pilzen (Soyka, J.) 811.
Bakusin (Müller, A.) 815.
Balsame, Prüf. (Kremel, A.) 950.
Barium, Schwefelverbindungen (Veley, V. H.) 359. 664.
Bariumcarbonat, Austreibung der Kohlensäure (Radot, R.) 752. — Reaktion auf Natriumsulfat unter Druck (Spring, W.) 849.
Bariumchlorid, Unlöslichkeit bei Gegenwart von Lithiumchlorid (Draper, C. N.) 181.
Bariumsulfat, Löslichkeit in Brom- u. Jodwasserstoffsäure (Haslam, A. R.) 226.
Bariumtitanate, krystallisierte (Bourgeois, L.) 692.
Barythydrat (de Forcrand) 694.
Barytweiſs, Unterscheidung von anderen weiſsen Materialien (Finkener) 203.
Base, Teilung zwischen zwei Säuren (Sabatier, P.) 714.
Basen, organische, Einw. von Cyankalium auf die Dinitroderivate (Lippmann und Fleissner) 88.
Batterien, galvanische, mit Eisen (Coleman, J. J.) 514.
Beize, braune, für Kupfer (Kayser, R.) 655.
Benzäthylamin (Van Romburgh, P.) 324.
Benzalchlorid, Umsetzung mit aromat. Kohlenwasserstoffen (Elbs, K.) 277.
Benzaldehyde, substit., Darst. (Müller, H.) 175.
Benzalmalonsäure (Stuart, Ch. M.) 517.

Benzamid, Einw. von Salpetersäure (Van Romburgh, P.) 323.
Benzamsäuren einiger einbasischer u. zweibasischer Säuren (Pellizzari, G.) 391.
Benzenyläthoximchlorid (Krüger, P.) 52.
Benzenylalkyloximidchlorid (Krüger, P.) 52.
Benzenylamidoxim (Krüger, P.) 51. — (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoximäthenyl (Krüger, P.) 52. — (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoximbutenyl (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoximcarbonsäure (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoxime (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoximpropenyl (Schulz, O.) 471.
Benzenylazoximpropenyl-w-Carbonsäure (Schulz, O.) 472.
Benzenyldicinnylendiamin (Japp u. Wynne) 577.
Benzenyl-β-Dinaphtylamidin (Maschke, L.) 824.
Benzenylmethoximchlorid (Krüger, P.) 52.
Benzenylphenylthiouramidoxim (Krüger, P.) 53.
Benzenylphenyluramidoxim (Krüger, P.) 52.
Benzhydroximsäureäthyläther (Krüger, P.) 52.
Benzil (Michael und Palmer) 197. — Einw. von Aldehyden und Ammoniak (Japp u. Wynne) 577. — Einw. von Anilin (Voigt, K.) 645. — Verb. mit Alkoholen (Japp u. Rascher) 625.
Benzilam (Japp und Wynne) 550.
Benzilimid (Japp und Wynne) 550.
Benzildicyanhydin (Jacoby, O.) 796.
Benzilphenylhydrazin (Picke, M.) 646.
Benzocarbonsäure, Synthese durch Elektrolyse von Wasser mittels Kohleelektroden (Bartoli und Papasogli) 391.
Benzochinon, Verhalten zu Blausäure (Michael und Palmer) 197.
Benzoësäure, Einw. von Chromsuperfluorid (Jackson und Hardshorn) 390. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure (Hanriot) 533. — Neutralisationswärme (Gal und Werner) 904.
Benzoin, Ammoniakderivate (Japp und Wilson) 550. — Einw. primärer aromatischer Amine (Voigt, K.) 645. — Verb. mit Alkohol (Japp und Raschen) 625. — Verh. zu Blausäure (Michael und Palmer) 197.
Benzoinam (Japp und Wilson) 550.
Benzoinimid (Japp und Wilson) 550.
Benzoinphenylhydrazin (Pickel, M.) 646.
Benzol, Chlorierung (Römer, A.) 643. — Einw. von Brom bei Gegenwart von Eisenchlorid (Scheufelen, A.) 167. — Einw. von Natrium auf einige Bromsubstitutionsprodukte (Goldschmidt, G.) 310. — Oxydation (Holder, J. G. und Norton, L. M.) 12. (Norton und Holder) 613. — Siedendes, Einw. von Chlor (Meunier, J.) 403. — Thiophenhaltiges (Willgerodt, C.) 519. — Verbrennungswärme (Thomsen, Stohmann) 547. 548. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 266. 546.
Benzolderivate, Oxydation mit Kaliumferricyanid (Noger, W. A.) 123. — (Hand, A.) 918.
Benzomethylamin (Van Romburgh, P.) 324.
Benzophenon, Darst. der Homologen (Elbs, K.) 277. — Einw. von Phosphorsulfid (Japp und Raschen) 626. — Einw. von Wärme (Barbier und Roux) 675.
Benzophenonidenpyrothiophosphit (Japp und Raschen) 626.
Benzophenonphenylhydrazin (Pickel, M.) 646.
Benzoylacetessigäther (Haller) 118.
Benzoylbenzenylamidoxim (Krüger, P.) 52.
Benzoylbenzoësäure, Homologe (Gresly, G.) 921.
Benzoylcapramidoxim (Jacoby, O.) 796.
Benzoylcyanessigäther, Darst. (Haller) 118.
Benzoylecgonin (Merck, W.) 553. — Normalbutyliertes und isobutyliertes (Merck, W.) 554.
Benzoylessigäther, Einw. von Homologen des Acetaldehyds (Engelmann, Fr.) 87.
Benzoylessigsäure (Perkin und Calmar) 197. 456.
Benzoylhyperoxyd, Entziehung von Wasserstoff durch dasselbe (Lippmann, C.) 822.
Benzoylmesitylensäuren (Louise, E.) 38.
Benzoylphenylhydrazin (Pickel, M.) 646.
Benzoylsuperoxyd, Wasserstoffentziehung durch dass. (Lippmann, E.) 822.
Benzoyluvitinsäure (Louïse, E.) 38.
Benzylarsenchlorür (Michael und Paetow) 578.
Benzylarsenverbindungen (Michael und Paetow) 577.
Benzylchlorid, Einw. von Zinkstaub (Prost, E.) 817.
Benzylidendehydrocollidindicarbonsäureäther (Epstein, W.) 144.
Benzylidencollidindicarbonsäure (Epstein, J.) 145.
Benzylidenhydrocollidindicarbonsäureäther (Epstein, W.) 144.
Benzylphenol (Rennie, E. H.) 392. — neues (Rennie, E. H.) 392.
Berberin (Schmidt, E.) 804.
Bergamottöl (Soltsien, P.) 936.
Bernsteinlack zum Einschließen mikroskop. Präparate (Behrens, W.) 43.
Bernsteinsäure, Löslichkeit (Miczynskie, Z. V.) 760. — Neutralisationswärme (Gal und Werner) 904. — pyrogene Zersetzung (Hanriot) 117.
Bernsteinsäureäther, Verseifungsgeschwindigkeit durch kaustisches Natron (Reicher, L. Th.) 119.
Bernsteinsäureglycol (Henry, L.) 169.
Beryll von Amelia Co. Virginia (Baker, R. W.) 202.
Beryllerde in diluvialen Thonen (Strohecker, J. R.) 359.
Beryllium, Fluosilikate (Chabrié, C.) 771.
Bienenwachs, Verfälschung (Clarency, A.) 174.
Bier, Analyse (Herz, J.) 605. — Best. des Glycerins (Skalweit) 541. — Nachw. von Salicylsäure (Röse) 412. — Pasteurisieren 634. — schwedisches (Groinigg, J.) 447. — Unters. (Bohlig, E.) 413.

Biere, Gesundheitsschädlichkeit von hefetrüben (Simanowsky, N. P., Pettenkofer) 315.
Bigaradeöl (Soltsien, P.) 936.
Bismuthum salicylicum (Langgaard, A.) 911.
Bittersalz als Absonderungsprodukt einer Schwefelquelle (Gawalowsky, A.) 873. — Bildung (Priwosznik, E.) 676.
Biuret, Synthese (Millot, A.) 818.
Blätter, Respiration im Dunkeln (Dehérain und Maquenne) 22.
Blau, lösliches C4B (Poirrier) als Reagens für schwache Säuren (Engel, R.) 170.
Blausäure, als Gift (Belky, J.) 888. — gleichzeitige Oxydation und Reduktion (Michael und Palmer) 197. — Nachweisung geringer Mengen (Vortmann, G.) 857.
Blei, Legierungswärme (Spring, W.) 789.
Bleichen, Entfernung von Chlor oder schwefliger Säure (Lunge, G.) 223. — der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd (Löbner, C. H.) 111.
Bleichflüssigkeiten (Lunge, G. und Landolt, L.) 55.
Bleichlorglykolat (Engel, B.) 34.
Bleichverfahren, elektrisches (Hermite) 624.
Bleigehalt der Speisekonserven (Rjälsochevsky) 926.
Bleiröhren der Wasserleitung (Reichardt, E.) 26.
Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel (Pollacci) 241. — Analyse (Ebell, P.) 378.
Bleizinnlegierungen, Prüfung (Wachsmuth, O.) 491.
Blut, chemische Reaktion (E. de Renzi) 44. — gärungfähige, reduzierende Substanzen (Seeger, J.) 430. — Nachw. von Peptonen Georges) 951. — Vork. von Pakterien (v. Fodor, J.) 922. — Zuckergehalt (Seeger, J.) 479.
Blutfarbstoffe (Hoppe-Seyler, F.) 526. 685. — Bestimm. im Harn (Rosenthal, C.) 251. — Nachw. (Maschek, A.) 677. — Sauerstoffaufnahme (Bohr, Chr.) 807.
Blutflecken, Nachw. bei Gegenwart von Eisenrost (Dannenberg, C.) 840.
Blutgerinnung, Wesen ders. (Holzmann, C.) 236.
Boden, Ammoniakgehalt (Berthelot und André, Schlösing) 500. 501. 502. — Bereicherung an Stickstoff (Dehérain, P. T.) 152. 926. — Best. des Stickstoffs (Baumann, A.) 858. — Best. der darin gebundenen Basen (Kellner, S. Ishii, Y. Kozai, M. Ota und H. Yoshida) 926. — Einfl. auf die Temperatur der Feuchtigkeitsverhältnisse der atmosph. Luft (Wollny, E.) 282. — Einfl. der physikalischen Eigenschaften auf dessen Gehalt an freier Kohlensäure Wollny, E.) 730. — Erschöpfung und Bereicherung an Stickstoff (Strecker) 726. — Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse (Wollny, E.) 730. — Kapillare Leitung des Wassers (Wollny, E.) 281. — Stickstoffgehalt (Lawes, Gilbert und Warington) 926. — Verteilung der Nitrifikationsfermente (Warington, R.) 924. — Wärme- und Feuchtigkeitsverhältnisse (Marek) 5[illegible]
Bodenabsorption (Kellner und M. Ota) 9[illegible]
Bodenarten, Wasserkapazität (Wollny, E.) 281. — spec. Gew., Volumgewicht und Luftkapazität (Wollny, E.) 283.
Bodenfeuchtigkeit, Bedeutung für die Vegetation (Hilgard, E. W.) 15.
Bor, Reduktion durch Kohle (Cowles, E. H. und A. H. und Mabery) 116.
Bordeauxrot, Best. im Wein (Bellier, J.) 845.
Borneen (Wallach, O.) 146.
Borneol (Wallach, O.) 146. — inaktives Synthese (Bouchardat und Lafont) 19[illegible]
Bornylchlorid (Wallach, O.) 146.
Borsäure, Bestimmung (Fresenius, R.) 6[illegible]
Botryolit, optische Unters. (Lacroix, A.) 15[illegible]
Bowlingit, optische Unters. (Lacroix, A.) 157.
Branntwein, Verunreinigungen (Baer, A.) [illegible]
Branntweine, Unters. auf Fuselöle (Stutzer und Reitmair) 951.
Brechweinsteinlösungen, Einw. von Säuren und Basen (Guntz) 664.
Brennheu (Mach, E.) 97.
Brenzkatechin, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 546.
Brenzschleimsäureamid (Haarmann, R.) 451.
Brenztraubensäure, Abkömmlinge (Gerson, G.) 791. — pyrogene Zersetzung (Hanriot) 117.
Brom (Van der Plaats, J. D.) 567. — Dampfspannung (Ramsay und Young) 355. 663. — Nachw. in bromwasserstoffsauren Salzen einiger Alkaloide (Weller, A.) 245. — Nachw. (Dechan, N.) 679. — Trennung von Jod (Bolton, F. A.) 329.
Bromanissäure, Konst. (Balbiano, L.) 38.
Brombenzoësäure (Hand, A.) 918.
Brombrenzschleimsäuren (Hill u. Sanger) 365.
Brombuttersäure (Henry, L.) 211.
Bromcampher (Wallach, O.) 146.
Bromchlorparaxylole (Willgerodt u. Wolfien) 817.
Bromdiäthyldaphnetin (Jung, O.) 42.
Bromide der Grenzalkohole, Einw. von Bromaluminium (Gustavson, G.) 759. — Nachw. (Fenton, H. J. H.) 648.
Bromnitrochinone (Guareschi und Daccomo) 53.
Bromphtalsäuren (Stallard, G.) 197. 452.
Bromsubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe (Werner, E.) 789.
Bromtoluoldisulfonamid (Richter, L.) 144.
Bromtoluoldisulfonsäure (Richter, L.) 144.
Bromwasserstoffhydrat (Roozeboom, H. W. B.) 66. — Dissociation (Van t' Hoff, J. H.) 466. — Roozeboom, H. W. B.) 498.
Bromwasserstoffsäure (Van der Plaats, J. D.) 567.
Bronze, säurefeste (Reitz, Ph.) 192.
Brot, Bereitung (Balland) 223. — blaues (Lehmann, K. B.) 750.

Brucin, Einw. von Chlorwasser (Beckurts, H.) 892.
Brünieren von Gewehrläufen 176.
Brunnen der Stadt Mülheim am Rhein (Moers) 369.
Brunnenwasser, alkal. Reaktion (Petrovitsch, M.) 664.
Brutapparate (Rohrbeck, H.) 705.
Buntfeuermasse (Schmidt, K.) 176.
Butter, mit gelben Rüben gefärbte, Prüfung (Moore, R. W.) 950. — Prüfung (Hager, H.) 495. — Ranzigwerden (Duclaux, E.) 518. — Unters. (Bensemann, R.) 412. — Untersch. von Fetten (Sell) 749. — Unterscheidung von Kunstbutter (Virchow, C.) 840. — (Müller, A.) 956.
Butterfett, Best. (Caldwell u. Parr) 441. — Best. des spezif. Gewichts bei 100° (Sell) 748.
Butterhandel (Müller, A.) 332.
Buttersäure, schwefelhaltige Substitutionsderivate (Loven, J. M.) 363.
Buttersäureäthyläther, Verbrennungswärme (Luginin) 50.
Butylalkohol, Elektrolyse (Habermann, J.) 866.
Butylchloralhydrat als Antidote gegen Strychnin und Pikrotoxin (Koch, E.) 811.
Butyron, Einw. von Jodäthyl u. Zink (Tschebotareff und Saytzeff) 365. — Einw. von Jodmethyl und Zink (Gortaloff u. Saytzeff) 366.
Butyrylbenzenylamidoxim (Schulz, O.) 471.

Cacaobutter, Untersch. von Cocosöl (Hager, H.) 956.
Caffeïn (Schmidt, E.) 797. — (Skinner, W.) 887. — physiol. Wirk. (Filehne, W.) 939.
Caffeïnmethylhydroxyd, Verh. bei erhöhter Temperatur (Schmidt, E.) 797.
Calamin (Thoms, H.) 627.
Calcium, Best. bei Gegenwart von Strontium (Bloxam, C. L.) 812.
Calciumarseniat (Bloxam, Charles L.) 852.
Calciumborat (Blound, B.) 906.
Calciumcarbonat, Dissociation (Le Chatelier, H.) 549. — Löslichkeit durch Kohlensäure (Engel, R.) 4.
Calciumphosphat im Harn, Löslichkeit (Ott, A.) 153.
Calciumsaccharat, Darst. 815.
Calciumsulfat, Reduktion durch anaërobische Fermente (Quantin) 701.
Campher (Wallach, O.) 146. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563.
Campheröl (Yoshida, H.) 392.
Camphole, isomere (Haller, A.) 675.
Cannabinon (Merck, E.) 128.
Capramidoxim (Jacoby, O.) 795.
Capramidoximäthyläther (Jacoby, O.) 796.
Capramidoximchloral (Jacoby, O.) 796.
Caprinsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Capronsäure, normale, Elektrolyse mit Wechselströmen (Drechsel, E.) 764. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Capronylcapramidoxim (Jacoby, O.) 796.
Caprylsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Carbamate, aromatische (Snape, H. L.) 312. 646.
Carbolsäure, Best. als Tribromphenol (Beckurts, H.) 861. — flüssige, Best. des Phenols (Beckurts, H.) 861. — rohe, Best. des Phenols (Beckurts, H.) 861. — (Toth) 861.
Carbonit (Margraf, H.) 414.
Carbonsäuren der Pyridinchinolinreihe, Farbenreaktion (Skraup, Zd. H.) 792.
Carbonyldicapramidoxim (Jacoby, O.) 796.
Carminlösung (Unna, P. G.) 799.
Carotin, Zusammens., chem. Funktion und Formel (Arnaud, A.) 553.
Carvacrol, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Carvol, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Caseïn-(Milch)-Pepton (Weyl, Th.) 410.
Caseïnpeptone (Thierfelder, H.) 946.
Cellulose, eiweifssparende Wirkung (Weiske, Schulze u. Flechsig) 586. — Gärung mit Bild. von Methan u. Kohlensäure (Hoppe-Seyler, F.) 458. — Gärung (Hoppe-Seyler, F.) 775. — Nährwert (Wilsing, H.) 153. — Verdaulichkeit (Henneberg und Stohmann) 409. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564. — Verwertung im tierischen Organismus (v. Knieriem, W.) 201.
Cellulosedextrine (Hönig u. Schubert) 881.
Cemente, Erhärtung (Levoir, L. C.) 541. — Wesen der Hydraulizität (Michel, E.) 748.
Cer, Wolframate u. Chlorwolframate (Didier, P.) 359.
Cerchlorid (Didier, P.) 5.
Ceritoxyde in diluvialen Thonen (Strohecker, J. R.) 359. — in praktischer Anwendung (Strohecker, J. R.) 359.
Ceroxyd, Farbe u. Atomgewicht (Robinson, H.) 906.
Cersilicat (Didier, P.) 5.
Chartreuse, Herstellung 383.
Chelerythrin (Schmidt, E.) 804.
Chelidonin (Schmidt, E.) 804.
Chelidoninsäure (Schmidt, E.) 792.
Chelidonsäure (Schmidt, E.) 797.
Chemie, Annäherungen mit der Physik (Colson, A.) 660. — der Ägypter (Berthelot) 898.
Chemische Konstitution (Perkin, W. H.) 129.
Chemisches Gleichgewicht (Le Chatelier, H.) 786.
Chilisalpeter als Düngemittel (Stutzer, A.) 873.
China bicolor (Hesse, O.) 935.
Chinaalkaloide, Einw. von Ätzalkalien (Krakau, A.) 406.
Chinarinden, Best. vom Alkaloidgehalt (Swaving) 102.
Chinidin, Farbenreaktion (Weller, A.) 243. — (Lenz, W.) 250.

Chinin, Farbenreaktion (Weller, A.) 243. — (Lenz, W.) 250.
Chinolinbasen, Nachw. u. Best. (de Koninck, O.) 102.
Chinolinbenzocarbonsäure (Skraup u. Brunner) 881.
Chinolinderivate aus Isatinsäure (Pfitzinger, W.) 308. — Darst. (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. R.) 406. — Konstit. (Skraup u. Brunner) 797.
Chinon, Verb. mit Phenolen (de Clermont u. Chautard) 522.
Chinone der aromatischen Reihe, Synthese (Louise, E.) 197.
Chlor, Absorption durch Kohle (Berthelot u. Guntz) 115. — Best. neben Brom (Vortmann, G.) 679. — Darst. (Gorgeu, A.) 531. — Fabrikation mit Regenerierung des Braunsteins (Mactear, J.) 845. — Löslichkeit in Chromoxychlorid (Roozeboom, H. W. B.) 467. — Nachw. (Dechan, N.) 679.
Chloralalkoholat, Dampfdichte (Ramsay und Young) 597. 835.
Chloralanhydrid, Einw. von Chlor (Gautier, H.) 189.
Chloralhydrat als Antidot gegen Strychnin und Pikrotoxin (Koch, E.) 811. — Einw. auf Basen (Reicher, L. Th.) 120. — Elektrolyse (Tommasi, D.) 209. — Nachw. (Dragendorff und H. Baron Tiesenhausen) 636. — überschüssiges, Einw. von Kali (Van Deventer, Ch. M.) 122. — Verbindung mit Phosphorwasserstoff (de Girard, J.) 519.
Chlorammonium, Einw. von Bleioxyd (Isambert, F.) 593. — in diluvialen Thonen (Strohecker, J. R.) 359.
γ-Chlorbuttersäure (Henry, L.) 168.
γ-Chlorbutylnitril (Henry, L.) 168.
Chlorbutylverbindungen, normale u. primäre (Henry, L.) 168.
γ-Chlorbutyramid (Henry, L.) 169.
Chloressigsäure, Einw. von Phosphorpentachlorid (Michael, A.) 791.
Chloressigsäurebutyläther (Gehring, G.) 697.
Chloressigsulfonsäure (Andreasch, R.) 760.
Chlorgas, Darst. (Taylor, J.) 178.
Chlorhydrine, Einwirkung von Nitromethan (Pfungst, A.) 644.
Chloride, Best. im Hundeharn (Bohland, K.) 539. — Löslichkeit bei Gegenwart von Salzsäure (Engel, R.) 340. — Löslichkeit in Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure (Jeannel, G.) 756.
Chlorierungsmethode, neue (Colson u. Gautier) 20. 85.
Chlorit von Albemarle Co, Virginien (Bird, M.) 202.
Chlorjod, Dampfspannung (Ramsay u. Young) 355. 663.
Chlorjodsalicylsäure (Smith u. Knerr) 822.
Chlorkalk, Bestimm. des wirksamen Chlors (Lidow, A.) 374. — Umw. in Calciumchlorat (Lunge und Landolt) 56.
Chlorknallgas, chem. Wirkung des Lichtes (Pringsheim) 790.
Chlormonoxyd (Garzarolli-Thurnlackh und Schacherl) 83.
Chlornaphtalin, Einw. von Schwefelsäure (Arnell, K.) 213.
Chlornitrochinone (Guareschi und Daccomo) 53.
Chloroform, Darst. (Michaelis und Mayer) 186. — Einw. von Ammoniak u. Wasser (André, G.) 306.
Chlorophyll (Timiriazeff, C.) 428. — Einwirkung auf Kohlensäure aufserhalb der Pflanze (Pringsheim) 839. — Funktion (Jodin, V.) 181.
Chlorophyllfarbstoff (Wollheim, J.) 871.
Chlorophyllgrün der Fucaceen (Hansen, A.) 281.
Chlorophyllwirkung im Ultraviolett (Bonnier und Mangin) 201.
Chloroxykohlensäureäther, Einw. auf Kaliumcyanat (Wurtz und Henninger) 122.
Chlorozon (Lunge und Landolt) 174.
β-Chlorphtalsäure (Rée, A.) 616.
Chlorsäure, Nachw. (Béhal, A.) 124.
Chlorvinyläthyläther (Godefroy, L.) 420.
Chlorwasser, Zersetzung im Sonnenlicht (Popper, A.; Pebal, L.) 115.
Chlorwasserstoffsäure, Oxydation (Backelandt, L.) 789.
Cholerabacillen (Wolffhügel und Riedel) 697.
Cholesterin, Beziehung zu den Terpenen und Campherarten (Weyl, Th.) 881. — Vork. in einigen neuen Fettkörpern vegetabil. Ursprungs (Heckel und Schlagdenhauffen) 574. — Vork. in der Mohrrübe (Arnaud, A.) 574.
Cholesterinfett, mikrochem. Nachw. (Lewin, G.) 203.
Cholinartige Verbindungen (Niemilowicz, L.) 760.
Chorioidea, Pigmente (Sieber, N.) 938.
Chrom, Bestimm. (Vignal, H.) 246. — Best. im Gufseisen und Stahl (Vignal, H.) 507. — schnelle Bestimm. im Eisen und Stahl (Périllon) 203.
Chromate, alkalische (Sabatier, P.) 714. — Fabrikation (Hood, J. J.) 605.
Chromchlorür, Umwandl. in Chromchlorid (Recoura) 417. 419.
Chromoxyde, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Martinon) 594.
Chromsäure, Lösungswärme (Sabatier, P.) 715. — Nachw. (Holton, F. A.) 329. — Neutralisationswärme durch Kali (Sabatier, P.) 715.
Chromsesquichlorid, isomere Zustände (Recoura, A.) 293. 294.
Chromyldichlorid, Einw. von Ammoniak (Rideal, L.) 359. 664.
Chrysophansäure, Untersch. von dem Santoninfarbstoff im Harn (Hoppe-Seyler, G.) 746.
Chylurie (Huber, A.) 889.
Cinchol (Hesse, O.) 935.
Cincholepidin, Synthese (Beyer, C.) 578. — — (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a./M.) 406.

Cinchonidin, Farbenreaktion (Lenz, W.) 250.
Cinchonin, Einw. von Ätzalkalien (Krakau, A.) 406. — Farbenreaktion (Lenz, W.) 250. — Konstit. (Skraup, Zd. H.) 885. — Zersetzung durch Natriumäthylat (Michael, A.) 149.
Cinnimabenzil (Japp u. Wynne) 577.
Cirkularpolarisation, magnetische (Perkin, W. H.) 129.
Citronenöl (Soltsien, P.) 936.
Citrusöle (Soltsien, P.) 936.
Cobaltmagnesiumsulfat (Aston und Pickering) 84.
Cocain (Skinner, W.) 887. — Darst. (Vignon) 528. — Synthese (Merck, W.) 553. — Wirkung auf die Gefäfse (Krüger, H.) 486.
Cocaïnum hydrochloricum, Prüfung (Bekurts, H.) 412.
Cocaisopropylin (Merck, W.) 554.
Cocapropylin (Merck, W.) 554.
Cocosöl, Untersch. von Cocosbutter (Hager, H.) 956.
Cognac (Ordonneau, Ch.) 393.
Condensed Beer (Sendtner, R.) 748.
Conicin, Synthese (Ladenburg, A.) 935.
Coniin, aktives, Synthese (Ladenburg, A.) 803. — Synthese (Stöhr, C.) 836.
Coniylphenylharnstoff (Gebhardt, W.) 10.
Coniylphenylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 10.
Convolvulin, Nachw. (Dragendorff, G.) 589.
Conyrin (Koninck, O. de) 884.
Crotonaldehyd, Einw. von Chlor (Zeisel, S.) 914.
Crotonsäure, Derivate (Melikoff, P) 909.
Crotonsäurereihe, Alloisomerie (Michael u. Browne) 797.
Cumidin, neues (Engel, W.) 54.
Cuminäther (Fileti, M.) 53.
Cuminalkohol, Darst. (Fileti, M.) 53.
Cuminsäure, Synthese und Konstitution (Meyer, R.) 821.
Cumylharnstoff (Engel, W.) 54.
Cumylsenföl (Engel, W.) 54.
Cupreïn (Hesse, O.) 148.
Cyamelon (Klason, P.) 387.
Cyamelursäure (Klason, P.) 387.
Cyan, Verbrennung (Dixon, H. B.) 423.
Cyanacetophenon, Darst. (Haller) 118.
Cyanaldehyd (Chautard, P.) 195.
α-Cyan-α-Anilidopropionsäureäthyläther (Gerson, G.) 791.
Cyanate, aromatische (Snape, H. L.) 312. 646.
Cyanbromide, Polymerisirung (Mulder, E.) 717.
Cyancampher, Eigenschaften (Haller, A.) 647.
Cyankalium, Einw. von Phtalid (Wislicenus, W.) 573. — Einw. von Valerolacton (Wislicenus, W.) 574.
α-Cyan(α)-β-Naphtylamidopropionsäureäther (Gerson, G.) 792.
α-Cyan-(α)α-Naphtylamidopropionsäureäthyläther (Gerson, G.) 792.
α-Cyan-α-Orthotoluidopropionsäureäthyläther (Gerson, G.) 792.
α-Cyan-α-Oxypropionsäureäthyläther (Gerson, G.) 791.
Cyan-α-Paratoluidopropionsäureäthyläther (Gerson, G.) 792.
Cyansäureäther (Kühn, B.) 6.
Cyanur (Klason, P.) 818.
Cyanurchlorid, Einw. von Naphtylamin (Fries H. H.) 310. Geschichte (Senier, A.) 310. 793.
Cyanursäure (Klason, P.) 387. — normale (Mulder, E.) 625.
Cyanursäureäther, Geschichte (Hofmann, A. W.) 820.
Cyanursäuren, Konst. (Hofmann, A. W.) 820.
Cyanwasserstoffsäure, Bildung bei der Verbrennung (Figuier, A.) 337. — Synthese (Figuier, A.) 339.
Cyklamin (Hilger, A.) 90.
Cyklamiretin (Hilger, A.) 90.
Cyklamose (Michaut, G.) 836.
Cymol, Einw. von Salpetersäure (Hollemann, A. F.) 722.

Dämpfe, gesättigte, Spannung (Sarrau, E.) 50. — über Lösungen (v. Helmholtz, R.) 513. — Zusammens., theoret. Berechnung (Langlois, M.) 564.
Dampfdichte, Bestimmung (Nilson und Pettersson) 130.
Dampfkessel, Ursache der Zerstörung (Klein u. Berg) 541.
Danaïn (Heckel und Schlagdenhauffen) 13.
Daphnetin (Jung, O.) 41.
Darmfäulnis (Baumann, E.) 284. — Best. durch die Ätherschwefelsäuren im Harn (Morax, V.) 581.
Darmverdauung, Verh. der Eiweifsstoffe (Wenz, J.) 217.
Deckglaskitt, bester (Heydenreich, L.) 43.
Dehydromorphin (Donath, J.) 646.
Dehydroschleimsäure (Haarmann, R.) 451.
Denitrifikation (Munro, J. M. H.) 700.
Desinfektion des Kiel- oder Bilgeraums von Schiffen (Koch u. Gaffky) 633. — infizierter Körper (Hager, H.) 319. — infizierter Räume (Hager, H.) 333. — mit salpetriger Säure (Langbein, G.) 176. — mittels des Salzwasserofens (Dobroslawin, A.) 304. — von Kleidungsstücken, Wäsche etc. durch Hitze (Rohn, G.) 634. — von Schlächtereiblut (Müller, A.) 156. — durch Temperaturerhöhung (Wolf, M.) 41. — durch Wasserdämpfe (Herscher, Ch.) 26.
Desinfektionsmittel (Blyth, A. W.) 734. (Heräus, W.) 735.
Destillation, trockene (Mills) 3.
Dextrin, Alkoholgärung (Gayon und Dubourg) 922. — Fällung durch Eisen (Landwehr, A.) 954. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 564.
Dextrose in der gekeimten Gerste (O'Sullivan, C.) 86.
Diacetonamine (Weil, H.) 600.
Diäthylacetessigäther, Einw. von Phosphorsuperchlorid (James, J. W.) 85. 186. 451.
Diäthylallylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 10.
Diäthylamin (Müller, A.) 66.

Diäthyldaphnetin (Jung, O.) 42.
Diäthyldaphneton (Jung, O.) 42.
Diäthyldimethoxyketon (James, J. W.) 85.
Diäthylensulfidmethylsulfinsalze (Masson, O.) 309.
Diäthylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517.
Diäthylphenylthioharnstoff, unsymmetrischer (Gebhardt, W.) 9.
Diäthylpyridin (Ladenburg, A.) 881.
Diamidodinaphtyl, neues (Julius, P.) 819.
Diamidomesitylen (Engel, W.) 54.
Diamidoxylolsulfonsäure (Sartig, J.) 144.
Diastase (Lintner, C. J.) 928. — angeblicher Bakterienursprung (Laurent, E.) 460. — Einw. auf Stärke (Brown und Morris) 150. — Wirkung (Lintner, C. J.) 240.
Diastatische Wirkung, Bestimm. (Duggan, J. R.) 344.
Diazobenzanilid, Relation zum Amidoazobenzol (Friswell und Green) 137. 213.
Diazobenzoësäure, halbsalpetersaure (Hand, A.) 918.
o-Diazobenzoësäurenitrat (Hand, A.) 918.
Diazotoluoldisulfonsäure (Hasse, H.) 86. — (Richter, L.) 143.
Diazoverbindungen (Hand, A.) 918.
Dibenzenylazoxim (Krüger, P.) 52.
Dibenzoyldicinnylendiamin (Japp u. Wynne) 577.
Dibenzoyltetramethoxydiamidodiphenyl (Baessler, A.) 672.
Dibenzyl, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot nnd Vieille) 563.
Dibenzylarsinsäure (Michaelis und Paetow) 578.
Dibromnitrochinon (Guareschi und Daccomo) 53.
Dinbromphenol, Kohlensäurerester, Darst. (Löwenberg, G. L.) 390.
Dichinolin, Claus'sches (Jellinek, G.) 836.
α-Dichinolin, Konstit. (Weidel und Strache) 808.
Dichinolylverbindungen (Weidel und Gläser) 808.
Dichlorbenzoësäure (Lellmann und Klotz) 230.
Dichlorbuttersäuremethyläther (Zeisel, S.) 914.
Dichlorbutyrylchlorid (Zeisel, S.) 914.
Dichlortoluole (Lellmann und Klotz) 230.
Dichlornitrochinon (Guareschi und Daccomo) 53.
Dichlorvinyläthyläther (Godefroy, L.) 421.
Dichromate, Fabrikation (Hood, J. J.) 605.
Dicumylharnstoff (Engel, W.) 54.
Dicumylsulfoharnstoff (Engel, W.) 54.
Didymverbindungen (Cleve, P. T.) 69.
Diffusionsrückstände, Fütterungsversuch (Stutzer und Werner) 926.
Difluorbenzoësäure (Jackson und Hartshorn) 390.
Dijodäthylamin (Raschig, F.) 67.
Dijodmethylamin (Raschig, F.) 67.
Dimethoxylcinchoninsäure (Goldschmiedt, G.) 883.
α-β-Dimethylakroleïn (Lieben u. Zeisel) 4..
Dimethylamidoorthobenzoësäuremethyläther (Hardy u. Calmels) 535.
Dimethylamin (Müller, A.) 66.
Dimethylanthrachinon (Gresly, L.) 922.
Dimethylanthrachinoncarbonsäure (Gresly, L.) 922.
s-Dimethylbernsteinsäure (Bischoff u. Rach 761.
α-γ-Dimethylchinolin (Beyer, C.) 575.
Dimethyldaphnetin (Jung, O.) 42.
Dimethylglycerinsäure (Melikoff, P.) 910.
Dimethylhomobrenzkatechin aus Papaverin (Goldschmiedt, G.) 324.
Dimethylketon, Einw. von Wärme (Barbier und Roux) 675.
Dimethylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517.
Dimethylnaphtochinolin (Reed, J. H.) 19.
Dimethylparaphenylendiamin, Darst. (Möhlau, R.) 223.
Dimethylphenylthioharnstoff, symmetrischer (Gebhardt, W.) 9.
Dimethylpiperidin (Ladenburg, A.) 881.
Dimethylpyridin (Ladenburg, A.) 881.
Dimethylstilben (Lippmann, E.) 917.
Di-β-Naphtylphenylharnstoff (Gebhardt, W.) 9
Dinitrile, normale (Henry, L.) 695.
Dinitroacetcumidid (Engel, W.) 54.
Dinitroacetylmesidin (Engel, W.) 54.
Dinitroamidophenol (Lippmann u. Fleissner) 452.
Dinitroanilin, Einw. von Cyankalium (Lippmann u. Fleissner) 452.
Dinitrobenzolsulfosäure (Willgerodt u. Mohr 820.
Dinitrocumidin (Engel, W.) 54.
Dinitroparakresol (Richter, L.) 143.
Dinitroparaxylol (v. Kostanecki) 822.
Dinitrophenolmercaptan (Austen und Smith 820.
Dinitrophenylsulfid (Austen und Smith) 820
Dinitrosulfocyanbenzol (Austen und Smith 820.
Dioxäthylmethylen (Henry, L.) 360. — Darst. (Greene, W. H.) 211.
Dioxystearinsäure (Loven, J. M.) 364.
Dioxytoluole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 898.
Dioxythiopiphenylimid (Bernthsen, A.) 13.
Dioxytrimethylpyrrolin (Weil, H.) 601.
Diparatolylmetaphenylendiamin (Hatschek u. Zega) 276.
Diparatolylparaphenylendiamin (Hatschek u. Zega) 276.
Dipenten (Wallach, O.) 146.
Dipententetrabromid (Wallach, O.) 146.
Diphenanthrylenazotid (Japp u. Wilson) 55
Diphenyl, Einw. organ. Chloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Adam, P.) 82 — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563.
Diphenylacetylharnstoff (Kühn, B.) 6.
Diphenyläthan, unsymmetrisches, Einw. von Salpetersäure (Anschütz und Romig) 79
Diphenylamin, Oxydation mit Kaliumper-

manganat (v. Bandrowski, E.) 919. — Reaktion (Szilasi, J.; Herz, J.) 956. — Succinderivate (Piutti, A.) 551.
Diphenylaminphtaleïn, Einw. von Phosphorpentachlorid (Piutti, A.) 551.
Diphenylcarbonat (Löwenberg, G. L.) 390.
Diphenyldiisocyanat (Snape, H. L.) 312.
Diphenyldiphenylendiharnstoff (Kühn, B.) 7.
Diphenylenketonoxyd, Konstit. (Gräbe, C.) 797.
Diphenylketon, Einw. von Wärme (Barbier und Roux) 675.
Diphenylmethan (Adam, P.) 823.
Diphenylphenylendiharnstoff (Kühn, B.) 7.
Diphenylsemicarbazid (Kühn, B.) 7.
Diphenylstibinchlorid (Michaelis und Reese) 577.
Diphenylstibinsäure (Michaelis u. Reese) 577.
Diphenylsuccinaminsäure (Piutti, A.) 551.
Diphenyltoluilendiharnstoff (Kühn, B.) 6.
Diphtalylbildung (Gräbe und Guye) 616.
Dipropylamin, Reaktion mit Metallsalzen (Vincent, C.) 793.
Disazoverbindungen (Wallach, O.) 917.
Disilikat, faseriges, von Nelson Co. (Patterson, L. G.) 202.
Dissociation flüssiger Verbindungen (Roozeboom, H. W. B.) 498. — (Ramsay und Young) 643.
Dithiocyanursäure (Klason, P.) 387.
Dithionsäure, Darst. (Spring und Bourgeois) 662.
Ditolanazotid (Japp und Wilson) 551.
Ditolyläthylen (Lippmann, E.) 917.
Dixylylen (Lippmann, E.) 917.
Doppelsalze, saure, Existenz in sauren Lösungen (Thomsen, Th.) 789. — wasserhaltige, Konstitution (Pickering, Sp. U.) 69.
Doppelsulfate (Aston, E. u. Pickering, Sp. U.) 84. 467. — Modifikationen (Pickering, Sp. U.) 84. 531.
Drehungsvermögen aktiver Substanzen (Oudemans, A. C. jun.) 65.
Dünger, Best. von Eisen u. Thonerde (Thomson, R. T.) 602. — neuester (Haupt, A.) 800.
Düngerfabrikantenverein, amerikanischer (Hüttner) 95.
Düngerstoffe, stickstoffhaltige, Umbildung (Tuxen, C. F. A.) 281.
Düngerwert des Adlerfarn (Hornberger, R.) 236.
Düngung mit Kali (Märcker, M.) 527. — — mit Phosphaten (Fittbogen) 806. — neue Theorie (Liebscher) 587.
Dulcit, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 564.
Duodecylamid (Lutz, E.) 450.
Duodecylnitrit (Lutz, E.) 450.
Duodecylsäure (Lutz, E.) 450.
Durol, Derivate (Colson, A.) 720. — Einw. von Phosphorpentachlorid (Colson u. Gautier) 521.
Durolglycerin (Colson u. Gautier) 521.
Dysprosium (Lecoq de Boisbaudran) 467.
Effluviographie (Tommasi, D.) 657.
Eis, Bakteriengehalt (Fränkel, C.) 734. — explosives (Mallet, J. W.) 357.
Eisen, Analyse (Sprenger) 949. — Best. von Chrom (Vignal, H.) 507. — Bestimm. des Kohlenstoffs (Eggertz, V.) 682. — Bestimm. des Phosphors (Kalmann, W.) 44. — (Mackintosh, J. B.) 378. — (Huss, N.) 681. — (Meineke, C.) 682. — Best. von Schwefel (Möller, G.) 489. — Best. in Phosphaten und Düngern (Thomson, R. T.) 602. — Einw. von Salzsäuregas (Isambert, F.) 296. — Entphosphorung (Osann, B.) 784. — Entphosphorung und Entschwefelung (Schliwa, R.) 111. — kolorimetr. Best. (Wiborgh, J.) 329. — krystallis. basische Sulfate (Athanasesco) 666. — maſsanalyt. Best. im Ferrum oxydatum saccharatum solubile und im Ferrum carbonicum saccharatum (Strohmeyer, W.) 740. — mimikroskopisches Gefüge (Daelen; Sorby) 750. — Nachw. von Kohlenstoff, Phosphor etc. (Périllon) 203. — Schutz gegen das Rosten (Meritens) 800. — Trennung von Titan (Gooch, F. A.) 437.
Eisenbromid, Darst. (Scheufelen, A.) 166.
Eisenbromür, Darst. (Scheufelen, A.) 166.
Eisenchlorid als Jodüberträger (Meyer, L.) 167.
Eisenhüttenprodukte, Nachw. von Kohlenstoff etc. (Périllon) 203.
Eisenoxyd, Bestimm. in Phosphaten (Dyer, B.) 172. — (Jones, E. W. T.) 248. — Bestimm. neben Thonerde (Donath und Jeller) 683.
Eisenverbindungen als Bromüberträger (Scheufelen, A.) 166.
Eisenwasser, pyrophosphorsaures (Mönch, C.) 635.
Eiskalorimeter von Bunsen (Boltzmann, L.) 354.
Eiterung (Brewing, Fr.) 810.
Eiweiſs, Bestimmung im Harn (Guttmann, P.) 438. — Bildung in der Pflanze (Müller, O. C.) 925. — im Harn (Posner, C.) 730. — Koagulation (Varenne, E.) 537. — quant. Trenn. von Peptonen (Weiske, H.) 845. — Verdauungsprodukte, Nährwert (Pollitzer, S.) 481.
Eiweiſsfäulnis (Salkowski, E.) 280. — Einfl. der Kohlehydrate (Hirschler, A.) 581. —
Eiweiſskörper, Best. des Schwefels (Kochs, W.) 894. — des Blutserums, Kenntnis (Kauder, Gust.) 856. — mikrochemischer Nachw. in Pflanzensamen (Szymanski, F.) 799.
Eiweiſsstoffe, Nachweis durch Uranylacetat (Kowalewsky, N.) 100. — Verh. bei der Darmverdauung (Wenz, J.) 217.
Elaïdin, Reaktion (Finkener) 955.
Elaïdinsäure, Oxydation mit Kaliumpermanganat (Saytzeff, A.) 363.
Elektrisches Licht, Einw. auf chemische Verbindungen (Armstrong, H. E.) 354.
Elektrochemische Studien (Ostwald, W.) 657.

...chemische Untersuchung, Apparate (v. Klobukow, N.) 657.
...analyse einiger chemischer Verbindungen (Tommasi, D.) 209. — der Salze (Renard, A.) 257. — wässeriger Schwefelsäurelösungen (Mac Leod, H.) 641. — organ. Subst. (Habermann, J.) 866.
...motorische Kraft einiger Thermoelemente (Ebeling, A.) 785.
..., galvanisches (Stanecki, Th.) 46. — ..., im Samarskit (Crookes, W.) 660. — galvanische (v. Beetz, W.) 129.
...analyse (Jannasch und Meyer) ...
— mit Kupferoxydasbest (Lippmann und Fleissner) 371.
..., Vergoldung 636.
... von St. Arnaud, Victoria (Munro, J. M. H.) 369.
... (Raske, K.) 480.
..., chemische, Beziehung zur Stromenergie galvanischer Elemente (Jahn, H.)
...verfahren im Pudelprozefs ... 702.
..., volumetr. Bestimm. (Knöfler, O.)
... (Crookes, W.) 341.
..., alkalische, Verhalten gegen trockene ...säure (Scheibler, C.) 771. — sel... (Lecoq de Boisbaudran) 293. 417.
..., Verwendung in Nordamerika
... und amerikanisches (Engler ...) 750. — Leuchtkraft (Zaloziecki, ...) — Vork. in Amerika (Zincken, C.)
... (Engelmann, F.) 885.
...arate (Meyer, V.) 264.
... 8—15jähriger Kinder (Schröder, ...) — künstliche, der Säuglinge (Go...
... von Blutserum (Rohrbeck, H.) 705.
...gesetz, allgemeines (Raoult, M.)
...dukte des Ätna (Ricciardi, L.)
...säure (Herzfeld und Börnstein)
..., Verb. mit Chlormagnesium (Allain Le Canu, J.) 212.
... (Brown, A. J.) 699.
..., Best. neben organ. Stoffen (Wiley, ...) 344. — Darst. (Michaelis u. Meyer) ...therm. Eigensch. (Ramsay u. Young)
... (Boltzmann, L.) 354.
... Kohlensäureester (Löwenberg, G.
...ylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
... (Witt, O. N.) 556.
..., Konstit. (Gräbe, C.) 797.
..., Unters. (Schweissinger, O.) 813.
...apparat (Neumann, G.) 265. — ... 315. — für Alkohol, Chloroform, ... (Bensemann, R.) 677.

Fadensilber, Wachsen (Gladstone, J. H.) 344.
Faeces, Vork. von Schwefel (Salkowski, E.) 285.
Färberei, mikroskopische (Gierke, H.) 43.
Fäulnis im Darm, Best. durch Ätherschwefelsäuren im Harn (Morax, V.) 581.
Farbstoffe, Darst. von violetten und blauen aus Paraphenyldiamin (Boasson, J. B.) 472. — Darst. mittels Elektrolyse (Goppelsröder, F.) 826. — des Auges und der Haare (Sieber, N.) 938. — der melanotischen Sarkome (Berdez und Nencki) 868. — Einw. auf Bromsilber in der Photographie (Eder, J. M.) 258. — gelbe, Darst. (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen) 704. — gelbe, aus Pappelholz 159. — qualitative Analyse (Witt, O. N.) 174. 297. — Wirk. auf Bromsilber (Eder, J. M.) 866.
Fermente, reine, nicht organisierte, Darst. (Blumenthal, M.) 512.
Ferrate, Darst., als Vorlesungsversuch (Bloxam, Ch.) 661.
Ferrichlorid, Zersetzung durch Wasser (Foussereau, G.) 664.
Ferrilösungen, Reduktion durch amalgamiertes Zink- und Platinblech (Beebe, A. L.) 601.
Ferrisalze, Reaktion in der Wärme (Lemoine, Georg) 850.
Ferrocyannatrium, Krystallwassergehalt (Pebal, L.) 642.
Ferrocyanverbindungen, Gewinnung (Hempel und Sternberg) 223.
Ferroneusilber (Société anonyme Le-Ferro-Nickel in Paris) 560.
Ferrosulfat, Anw. als Dünger (Griffiths, A. B.) 97. 460.
Fett, Best. des Harzes (Grittiner u. Szilasi) 441. — Synthese im Organismus d. Menschen (Minkowski, O.) 947.
Fette, Bestimm. des Schmelzpunktes (Reinhardt, C.) 250. — Bildung basischer Salze bei der Verseifung (Dechan und Maben) 35. — Trocknen (Sonnenschein, A.) 677. — Unters. (Dubois u. Padé) 70. 212. — (Bensemann, R.) 381. — Verdauung (Bourquelot, Em.) 155.
Fette Öle, Unters. (Herz, J.) 955.
Fette Säuren, pyrogene Zersetzung (Henriot) 117. — spez. Wärmen, spez. Gewichte und Hydratationswärmen (Lüdeking, Ch.) 66.
Fettreihe, Nitroverbindungen (Alexejeff, P.) 764.
Fettsäureester, Siedepunkte und spez. Volume (Gartenmeister, G.) 658.
Fettsäuren, flüchtige, im Harn (v. Jaksch, R.) 807. — Oxydation (Carette, H.) 363. — Neutralisationswärme (Gal u. Werner) 902. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Fettsubstanzen, Abscheidung von Strychnin und Morphin (Focke) 948.
Fibrin, Verdauung (Hirschler, A.) 586.

Filter Pasteur-Chamberland (Finkelnburg) 200.
Filtration mittels leicht löslichem und leicht flüchtigem Filter (Gooch, F. A.) 100.
Filtrierapparat, kleiner (Haushofer, K.) 329.
Filtrierpapier, Gehalt an in Äther löslicher Substanz (Vieth, P.) 782. — Zurückhalten der Bleisalze (O'Shea, L. T.) 679.
Finnen, Nachw. in Wurst (Schmidt-Mühlheim, A.) 218.
Fleisch, Nährwert (Pollitzer, S.) 481.
Fleischpeptone des Handels (König, J.) 27. — Kemmerich'sches u. Koch'sches, Nährwert (Genth und Pfeiffer) 220. — Nährwert (Zuntz, N.) 481.
Fleischsolution, Leube-Rosenthal'sche, Nährwert (Krukenberg) 731.
Flüchtige Körper, Best. der Reinheit (Duclaux, E.) 113.
Flüssigkeiten, Ausdehnung (Bartoli u. Stracciati) 401. — Behandlung mit Gasen (Hurter, F.) 702. — Natur (Ramsay und Young) 865.
Flüssigkeitsgemische, Strömung durch kapillare Röhren (Gerstmann) 785.
Fluor, Atomgewicht (Christensen, O. T.) 613. — Chemie (Christensen, O. T.) 612. — Darst. (Moissan, H.) 691; (Debray) 905. — neue indirekte Bestimmung (Bein, S.) 330.
Fluoren (Adam, P.) 823.
Fluoreszenz der Manganverbindungen (Lecoq de Boisbaudran) 866. — der Wismutverbb. (Lecoq de Boisbaudran) 866.
Fluoride der Metalloide (Guntz) 664.
Fluorwasserstoff, Erstarrung (Olszewski, K.) 852.
Fluorwasserstoffsäure, Einw. auf Kieselsäure (Mackintosh, J. B.) 789. — wasserfreie Einw. des elektrischen Stromes (Moissan, H.) 663. — Zersetzung durch den elektr. Strom (Moissan, H.) 690. 691.
Flufseisen (Daelen; Sorby) 750.
Forensische Chemie (Hilger, A.) 955.
Formaldehyd, Kondensation (Löw, O.) 598.599.
Formcumidid (Senier, A.) 391.
Formose (Löw, O.) 599.
Formyldichlorhydrin (Pfungst, A.) 644.
Fütterungsversuch mit Sauerheu (Broekema und Meyer) 524.
Fumarsäureäther, Einw. von Natriumalkoholaten (Purdie, T.) 305. — aromatische, Zersetzung (Anschütz u. Wirtz) 390.
Fufsbodenkitt 16.
Fuselöl, Best. (Traube, J.) 954. — Best. im Trinkbranntwein (Stutzer u. Reitmair) 603. 951. — Best. im Kapillarimeter (Stutzer u. Reitmair) 844. — Nachw. und Best. (Röse, E.) 102. — Nachw. in Spirituosen (Uffelmann) 745. — Nachw. im Trinkbranntwein (Stutzer u. Reitmair) 954.
Futterstoffe, Zusammens. und relative Verdaulichkeit (Ladd, E. F.) 524.

Gadolinit (Eakins, L. G.) 675.
Gadolinium (Lecoq de Boisbaudran) 417.
Gadoliniumoxyd, Atomgewicht (Nordenskjöld, A. E.) 906.
Gärung der Milch (Marpmann, G.) 344.
Gärungen, sekundäre, Verhinderung bei der Spiritusfabrikation (Gayon u. Dupetit) 922.
Gärungsvorgänge im Verdauungskanal (Miller, N.) 580.
Gahnit von Row, Massachusetts (Dana, A. G.) 369.
Galazym (Dujardin-Beaumetz) 942.
Galle, verdauende Eigenschaften (Ellenberger u. Hofmeister) 347.
Gallenfarbstoff, normale Bildungsstätte (Stern, H.) 481.
Gallensäuren (Schotten, C.) 344. — Verh. zu Eiweifs und Peptonen (Maly u. Emich) 23.
Gas, natürliches 683.
Gasanalyse, neuer Apparat zur Messung der Gase (Keiser, E. H.) 648.
Gase, Aufbewahrung über Quecksilber (Dixon, H. B.) 898. — Bestimm. des spezif. Gewichts (Lux, F.) 658. — Wirk. auf den Organismus (Lehmann, K. B.) 732.
Gasglühlicht, Auer's 462.
Gebläselampe für Leuchtgassauerstoff (Linnemann, E.) 260.
Gelatin (Schützenberger, P.) 555.
Gelatine, Nährwert (Pollitzer, S.) 481.
Gelosin (Guérin) 889.
Gerben von Häuten mit Thonerdesulfat (Billwiller, J. S.) 783.
Gerberei mittels alkalischem Steinkohlenextrakt (Reinsch, P. F.) 942.
Gerbstoff, Bestimm. (Dieudonné, H.) 843.
Gerbstoffe, Unters. (Nötzli, F.) 238. 412.
Gerichtliche Chemie (Dragendorff, G.) 893. — Beiträge (Dragendorff u. Dietrich) 557. — (Dragendorff, G.) 589. — (Dragendorff und H. Baron Tiesenhausen) 686.
Germanium, ein neues Element (Winkler) Cl.) 242. 771. — Atomgewicht und Spektrum (Lecoq de Boisbaudran) 668.
Geruchssinn, Wahrnehmungsfähigkeit (Fischer u. Penzoldt) 947.
Gesetz, chemisches (Carnelley, Th.) 354.
Getreide (O'Sullivan) 915.
Gewebsflüssigkeit, Zusammens. (Raske, K., 480.
Gewicht, spezifisches, von Flüssigkeiten, Bestimm. (Amat, L.) 514.
Gewichte, spezifische, Best. (Lux, F.) 265.
Gewürze, gepulverte, Unters. (Herz, J.) 956.
Gifte im normalen Organismus (Bouchard, Ch.) 409. — gasförmige (Belky, J.) 887.
Gipsabgüsse, Härtung (Dennstedt, M.) 335.
Glas, Vergoldung 636.
Glasätzen (Reinitzer, Fr.) 941.
Glasstudien (Schwarz, H.) 825.
Gleichgewicht, chemisches, numerische Gesetze (Le Chatelier, H.) 50. 114.
Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen (Thomsen, Th.) 789.
Gleichgewichtszustand, chemischer, im Gaszustande (Van t'Hoff, J. H.) 353.
Globulin, Best. im Harn (Ott, A.) 540. —

Best. im Harn und in serösen Flüssigkeiten (Pohl, J.) 861. — Trennung vom Albumin im Blutserum (Mikhailoff) 540.
Gloverturm (Bornträger, H.) 445.
Glycerin, Best. (Medicus, L.) 441. — (Fox u. Wanklyn) 102. — Best. im Wein (Amthor, C.) 441. — (Barth, M.) 504. — Best. im Wein u. Bier (Skalweit) 541. — Einwirk. von Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung (Börnstein, E.) 186. — thermische Untersuchung (de Forcrand) 838.
Glycerinmonochlordiformin (Pfungst, A.) 644.
Glycerinsäure (Börnstein, E.) 186. — therm. Untersuchungen (de Forcrand) 833.
Glycidsäure (Loven, J. M) 865.
Glycidsäuren (Melikoff, P.) 909.
Glykase (Cuisinier, L.) 614.
Glykolsäure, pyrogene Zersetzung (Hanriot) 117.
Glykolphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Glykoproteïd (Hammarsten, O.) 538.
Glykoproteïn (Schützenberger, P.) 92.
Glykose, saure Gärung (Boutroux) 459.
Glykosen, Umwandl. in Dextrine (Grimaux und Lefèvre) 793.
Glykuronsäure, Bildung beim Hungertiere (Thierfelder, H.) 408.
Glyoxaldiphenylhydrazin (Pickel, M.) 646.
Glyoxylsäure, therm. Unters. (de Forcrand) 113.
Göthit (Welch, J. C.) 243.
Gold, Trennung von Zinn, Antimon u. Arsen (Fresenius, R.) 741.
Goldchlorid, Einw. von gasförmigem Phosphorwasserstoff (Cavazzi, A.) 569.
Goldchloride, Lösungsmittel (Lindet, L.) 193.
Goldtrichlorid, Verb. mit Tetrachloriden des Schwefels und Selens (Lindet, L.) 116.
Granit von der Luisenburg im Fichtelgebirge, Verwitterungsprodukte (Hilger und Lampert) 873.
Granulose (Dafert, F. W.) 576.
Grasboden, Bereicherung an Stickstoff (Dehérain, P. P.) 926.
Graphiterde des Passauer Waldes (Putz, H.) 369.
Gregarinen (Bütschli, O.) 201.
Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie (v. Lippmann, E. O.) 753.
Guanidin, Synthese (Millot, A.) 818.
Guanidinsulfocyanat (Engel, R.) 37.
Gummiharze (Kremel, A.) 950.
Gufsstahl (Osmond) 941.
Gufseisen, Einfl. des Gufseisens (Turner, Th.) 495. — Einfl. des Siliciums (Turner, Th.) 107. — Zustand des Siliciums (Jordan u. Turner) 642.

Haare, Pigmente (Sieber, N.) 938.
Hämatit (Welch, J. C.) 243.
Hämatoskopie (Hönocque) 938.
Hämin (Nencki und Sieber) 886.
Häminkrystalle, Darst. (Bikfalvi, K.) 499.
Hämoglobin, Umw. in Methämoglobin (Hagen, G.) 429.
Hämoglobinmolekül, Gröfse (Zinoffsky, O.) 97.
Hämoglobinometrie (Gnezda, J.) 810.
Häute, Enthaarung (Terreil) 611.
Halmfutterstoffe, stickstoffhaltige Bestandteile (Schulze, Steiger und Bosshard) 9[illegible]
Halogene, Trennung (Causse) 329.
Halogenüberträger (Willgerodt, C.) 907.
Halogenverbindungen, Austausch zwischen Chlor, Brom und Jod (Spindler, H.) 2[illegible]
Hanfölsäure (Bauer und Hazura) 668.
Harn, aromat. Verbind. (Baumann, E.) 2[illegible] — Ausscheidung des Schwefels (Heffter, A.) 582. — Bestimm. von Kreatinin (Salkowski, E.) 252. — Bestimmung des Eiweifs (Guttmann, P.) 438. — Best. der sogen. reduzierenden Subst. (Salkowski, E.) 441. — Best. des Stickstoffs und der Chloride (Bohland, K.) 539. — Best. des Globulins und Albumins (Ott, A.) 540. — Best. der Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure (Salkowski, E.) 541. — Best. des Stickstoffs (Weiske, H.) 857. — Best. der Oxalsäure (Nickel, O.) 880. — Best. des Globulins (Pohl, J.) 861. — Best. des Traubenzuckers (Green, E. M.) 892. — Beschaffenheit nach Naphtalingebrauch (Pentzoldt, F.) 951. — diabetischer, pathlog. Säure dess. (Stadelmann, E.) 284. — Eiweifs darin (Posner, C.) 730. — Giftigkeit (Bouchard, Ch.) 409. — Konservierung (Müller, A.) 156. — Mucin darin (C[illegible] H.) 775. — Nachw. von Zucker (Einhorn, M.) 44. 438. — Nachw. von gelöstem Blutfarbstoff (Rosenthal, C.) 251. — Nachw. von Oxalsäure (Salkowski, E.) 251. — Nachw. minimaler Mengen von Quecksilber (Wolff u. Nega) 540. — Nachw. des Urethans (Jacquemin, G.) 744. — Nachw. von Peptonen (Georges) 951. — Niederschlag der Pikrinsäure im normalen (Ja[illegible] M.) 813. — Phosphate dess. (Ott, A.) 15[illegible] — Prüfung mit Fehling'scher Lösung (Jolly, L.) 411. — volumetr. Bestimm. des Gesamtstickstoffs (Horbaczewski, J.) 6[illegible] — Zucker darin bei Rohzuckerfütterung (Seeger, J.) 730.
Harnstoff, Bestimm. (Salkowski, E.) 251. — Bildung in der Leber (v. Schröder, W.) 285. — Einw. von alkoholischem Kali (Haller, A.) 423. 932. — Einw. der salpetrigen Säure (Emmerling, A.) 643. — Fehlerquelle bei der Best. durch die Hypobromitmethode (Green, W. D.) 892. — Ferment (Leube, W.) 459. — neue Doppelverbindung (Eckenroth, H.) 672. — Synthese (Millot, A.) 878. — Titration mittels Bromlauge (Pflüger und Schenk) 248. — unsymmetrischer, disubstituierter (Gebhardt, W.) 9. — Zersetzung durch Pilze im Harn (Leube und Gräser) 50[illegible] — Best. mit Hypobromitlauge (Pflüger, E.) 954.
Harnstoffe, substit., Verhalten gegen Acetessigäther (Behrend, R.) 452.
Harngärung, alkalische (Leube, W.) 4[illegible]

Harnsäure, Ausscheidung beim Menschen (Horbaczewski u. Kanera) 483. — Best. (Haycaft, J. B.) 891. — Bildungsstätte im tierischen Körper (Garrod, A. B.) 731.
Harringtonit, optische Unters. (Lacroix, A.) 157.
Harz, Best. in Seifen und Fetten (Grittner und Szilasi) 441. — (Wright und Thompson) 443.
Harze, mikroskopische Zwecke (Witt, O. N.) 670. — Prüf. (Kremel, A.) 950.
Harzöl, Nachw. in fetten Ölen (Focke) 44.
Hebelwagen zur Best. des spez. Gew. (Lux, Fr.) 658.
Heber, neue Form (Dafert, F. W.) 658.
Hefepilze, anormale Sekretion von stickstoffhaltigen Substanzen (Gayon und Dubourg) 427.
Hefespezies, neue (Marpmann, G.) 837.
Helicin, zur Kenntnis (Rees, A.) 723.
Hellhoffit (Margraf, H.) 414.
Hemialbumose (Herth, R.) 21. — (Hamburger, J.) 932.
Hemipinsäure (Goldschmiedt, G.) 883.
Heteroalbumose, Nährwert (Pollitzer, S.) 481.
Heu, Zusammensetzung unter verschiedenen Verhältnissen 316.
Hexamethylbenzol, Derivate (Markownikoff, W.) 720.
Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol (Orloff, P.) 793.
Himbeersaft (Pabst, A.) 39.
Hippomelamin (Berdez und Nencki) 889.
Hippomelaminsäure (Berdez u. Nencki) 889.
Hippursäure, Bildung (Tappeiner, H.) 945.
Holmin (Lecoq de Boisbaudran) 467.
Holz, Konservierung mittels Kupfervitriol (Krätzer, H.) 400.
Holzbeizen (Andés, L. E.) 847.
Holzgeist, Darst. in Schottland (Fawsitt, C. A.) 63.
Holzgummi, Rohfaserbest. (Hoffmeister, W.) 845. — (Koch, Fr.) 932.
Homochinin (Hesse, O.) 148.
Honig, Prüfung (Hehner, O.) 204.
Hopeïn 239. — (Hager, H.) 398. 655. — (Warnecke, H.) 673. — Reaktionen (Hager, H.) 472.
Hopeïnfrage (Gray, A.) 880.
Hopfen, Bitterstoffe (Bunzener, H.) 627. — zur Kenntnis (Griessmayer, V.) 284. — Wirkung des narkotischen Prinzips (Smith, W. Th.) 41.
Hühnereiweifs, Koagulation (Warenne, E.) 537.
Hullit, optische Unters. (Lacroix, A.) 157.
Hydrastin (Schmidt, E.) 804.
Hydrazintoluoldisulfonsäure (Richter, L.) 144.
Hydrazobenzol, Einw. von Benzaldehyd (Cleve, P. T.) 233.
Hydrazodimethylhydrochinon (Baessler, A.) 671.
Hydrocarbostyrile aus o-Toluidin (Widman, O.) 795.
Hydrochinon, Derivate (Baessler, A.) 671. — Einw. von o-Toluidin (Philipp, M.) 767. — Einw. von Paratoluidin (Hatschek und Zega) 275. — gemischte Äther (Fiala, F.) 231. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 541.
Hydrochinolin, Derivate (Kohn, C. A.) 673.
Hydrochinonphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Hydrochlordehydroschleimsäure (Haarmann, R.) 451.
Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther (Engelmann, Fr.) 88.
Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther (Engelmann, Fr.) 87.
Hydrologie für die Provinz Rheinhessen (Egger, E.) 676.
Hydronaphthol, das sogenannte (Mack, E.) 656.
Hydroparvolindicarbonsäureäther (Engelmann, Fr.) 87.
Hydropyrocinchonsäure (Bischoff und Rach) 761.
Hydroschweflige Säure (Causse) 84.
Hydroxylamin, Derivate (Krüger, P.) 51.
Hydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure (Fossek, W.) 322.
β-Hydroxyphtalimid (Gräbe u. Rée) 673.
β-Hydroxyphtalsäure ders. (Gräbe u. Rée) 673.
Hydroxyxanthin (Behrend, R.) 123.
Hyoscyamin (Schmidt, E.) 804.
Hypnon (Merck, E.) 526.
Hypochlorite, elektrolyt. Darst. 398.
Hypoxanthin (Schulze u. v. Planta) 524.

Icterogen (Baumert, G.) 236.
Imabenzil (Japp u. Wynne) 550.
Imidocarbaminbetathiomilchsäure (Andreasch, R.) 71.
Imidothiodiphenylimid (Bernthsen, A.) 138.
Indigo, Best. im Wollenstoff (Taverne) 398. — substit., Darst. (Müller, H.) 175.
Indikatoren für die verschiedenen Energien der mehrbasischen Säuren (Engel, R.) 203.
Indol, Derivate (Hegel, S.) 674. — Gewinnung aus Derivaten des Orthotoluidins (Mauthner und Suida) 674.
Inulin, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564.
Invertzucker, Best. (Bodenbender, H.) 413. — Best. (Herzfeld, A.) 603. — Best. im Rohzucker (Wolff, F., Bruhns, Volpert) 955. — Darst. (Follenius, O.) 751. — Nachw. bei Gegenwart von Rohzucker (Degener und Schweitzer) 430. — Unters. (Herzfeld, A.) 59. — Zusammensetzung und Gärung (Bourquelot, Em.) 10.
Isatosäure, Abkömmlinge (v. Meyer, E.) 137. (Meyer u. Bellmann) 137. — Halogenderivate ders. (Dorsch, R.) 137.
Isobernsteinsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517. — Löslichkeit (Miczynski, Z. N.) 760.
Isobuttersäure, Einw. auf Anilin (Holder u. Norton) 12. — (Norton u. Bardwell) 627. — Neutralisationswärme (Gal u. Werner)

902. — schwefelhaltige Substitutionsderivate (Lover, J. M.) 363. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Isobuttersäureäthyläther, Verbrennungswärme (Luginin) 50.
Isobutylbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin und Calman) 197.
Isobutylessigsäure, Neutralisationswärme (Gal und Werner) 902.
Isobutyllutidin (Engelmann, Fr.) 88.
Isobutyllutidindicarbonsäureäther (Engelmann, Fr.) 88.
Isochinolin, Oxydationsprodukte durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff u. Van Dorp) 122.
Isocinchomeronsäure (Weidel u. Herzig) 366.
Isomorphie zwischen Uran und Thorium (Rammelsberg, C.) 873.
Isonitrosomethylsulfhydantoïn (Andreasch, R.) 71.
Isonitrososulfhydantoïn (Andreasch, R.) 71.
Isopropylalkohol, Verbrennungswärme (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 546.
Isopropylbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin und Calman) 197.
Isopropylessigsäure, Neutralisationswärme (Gal und Werner) 902.
Isopropylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 517.
Isopropylpiperidin (Ladenburg, A.) 881.
Isopropylpyridin (Ladenburg, A.) 881.
Isopyknen (v. Wroblewski, S.) 865.
Isothionin (Bernthsen, A.) 138.
Isovaleriansäure, schwefelhaltige Substitutionsprodukte (Loven, J. M.) 363.
Isozuckersäure (Haarmann, R.) 450.
Isuvitinsäure (Wislicenus, W.) 574.

Jaborandiblätter, Alkaloide (Harnack, E.) 805.
Jaborin (Hardy u. Calmels) 535.
Jaborinsäure (Hardy u. Calmels) 536.
Jalapin, Nachw. (Dragendorff, G.) 589.
Jecorin (Drechsel, E.) 585.
Jervasäure (Schmidt, E.) 797.
Jod, Dampfspannung (Ramsay und Young) 355. 663. — Darst. (Gorgeu, A.) 531. — Nachw. (Dechan, N.) 679. — Trennung von Brom (Holton, F. A.) 329.
Jodaldehyd (Chautard, P.) 194.
Jodbuttersäure (Henry, L.) 211.
Joddiäthylamin (Raschig, F.) 67.
Joddimethylamin (Raschig, F.) 67.
Jodidchloride, aromatische (Willgerodt, C.) 390.
Jodkalium, Prüfung (Mühe, J.) 43. 218. — (Weppen und Lüders; Mühe) 374. 375. — (Beckurts und Freytag) 490.
Jodkaliumstärkelösung, haltbare, Darstell. (Reinhardt, C.) 218.
Jodoformgeruch (Pototzky, W.) 288.
Jodol, Darst. (Ciamician und Silber) 385. — (Pahl, Fr.) 486.
Jodstickstoff (Raschig, E.) 115.
Jodstickstoffe, organische (Raschig, F.) 67.
Jodtoluidinsulfonsäure (Foth, G.) 143.
Jungholzregion von Pinus sylvestris und Salix pentandra (Wieler, A.) 94.

Kadaveralkaloide (Bischof) 14. — siehe auch: Ptomaïne.
Kadmium, Best. (Kohner, A.) 813. — Trennung von Kupfer (Kohner, A.) 813. — Einwirk. auf Jod (Laurie, A. P.) 657. — Trennung und Bestimm. (Carnot, A.) 53. 380. — Trennung von Zink durch Elektrolyse (Eliasberg, S.) 172.
Kältemischungen, Theorie (Potier, A.) 53.
Käse, Flecken darauf (Hager, H.) 395.
Käsegift (Vaughan, V. C.) 70. 405.
Kakaobutter (Dubois u. Pade) 212.
Kakodylsäure, Einw. auf den tierischen Körper (Marshall und Green) 810.
Kali, vierbasisch phosphorsaures (Stutzer, A.) 925.
Kalidüngung (Märcker, M.) 527.
Kalium, Doppelphosphate (Troost u. Ouvrard) 594. — Flammenreaktion (Schweissinger, O.) 331.
Kaliumalkoholat, krystallisiertes (Engel; Maumené) 761. 762.
Kaliumammoniumchromat (Sabatier, P.) 75.
Kaliumchlorat, Elektrolyse (Tommasi, D.) 209. — Zersetzung beim Erhitzen (Teed, Fr. L.) 66. — Zersetzung (Teed, Fr. L.) 181.
Kaliumchlorid, Bestimmung kleiner Mengen (Laube, G.) 246.
Kaliumchlorochromat, Zersetzung durch Wärme (Oudemans, A. C. jun.) 531.
Kaliumfluochromat, Zersetzung durch Wärme (Oudemans, A. C. jun.) 531.
Kaliumkobaltkupfersulfat (Aston und Pickering) 84.
Kaliumkupfersulfat (Pickering, Sp. U.) 84.
Kaliummagnesiumkupfersulfat (Aston und Pickering) 84.
Kaliummagnesiumsulfat (Pickering, Sp. U.) 84.
Kaliumperchlorat, Elektrolyse (Tommasi, D.) 209.
Kaliumphosphovanadat (Gibbs, W.) 292.
Kaliumselenide (Fabre, Ch.) 339. 358.
Kaliumselenocyanat, Einw. von Chlor (Verneuil, A.) 689.
Kaliumsuperoxyd, Darst. als Vorlesungsversuch (Bolton, H. C.) 661.
Kalknatroncarbonat der Sodafabrikation (Reidemeister, G.) 447.
Kalorimeter, verbesserter (Fischer, F.) 402.
Kalorimetrische Untersuchungen (Stohmann, F.) 898.
Kalmuswurzel, Bitterstoff (Thoms, H.) 626.
Kammfett (Dieterich, E.) 286.
Kaolin, Einw. auf Haloidsalze (Gorgeu, A.) 531.
Katechinphenylcarbamat (Snape, H. L.) 386.
Kautschuk, Eigensch. (Thomsen, W.) 543. — Löslichkeit in Äther (Beiersdorf, P.) 654.

Kautschukgehalt von Asclepias Cornuti Decaisne (Kassner, G.) 407.
Kefir (Kogelmann, Fr.) 192. — Bereitung und Zusammens. (Biel, J.) 845. — Eiweifsstoffe (Biel, J.) 407.
Keratin der Wolle (Whiteley, R. L.) 200.
Kesselstein (Gyssling, W.) 103.
Kesselsteine aus versch. Stellen desselben Kesselsystems (Lunge, G.) 239.
Ketone, aromatische (Elbs, K.) 277. — Bildung (Perkin, W. H.) 270. 792. — Einw. der Wärme (Barbier und Roux) 675. — Synthese (Louïse, E.) 197.
Kieselsäure, Einw. auf Haloidsalze (Gorgeu, A.) 531. — Einw. von Fluorwasserstoffsäure (Mackintosh, J. B.) 789.
Kiesgruben von Rio Tinto 32.
Kirwanit, optische Unters. (Lacroix, A.) 157.
Kitt, farbiger, zum Ausbessern schadhafter Zinkornamente 639. — für Fufsboden 16. — für Glas in Metall (Krätzer, H.) 634.
Kitte für Eisenteile 635.
Klauenöl (Dieterich, E.) 286.
Kleber, Gewinnung bei der Weizenstärkefabrikation (Rehwald, F.) 591.
Knallsäure (Scholvien, L.) 50.
Knallsilber, Berthollet's (Raschig, F.) 570.
Knochenfett, Bleichen dess. (Krätzer, H.) 464.
Knochenmehl, Wertschätzung (Fittbogen) 240.
Knodalin (Barenthin, C.) 896.
Kobalt, Atomgewicht (Zimmermann, Cl.) 569. — krystallis. basische Sulfate (Athanasesco) 666. — mikroskopisch-chemische Best. (Streng, A.) 488.
Kochenille, Fett ders. (Raiman, E.) 307.
Körper, flüchtige, Reinheit (Duclaux, E.) 113. 789.
Kognak 638.
Kohlehydrate (Hönig und Schubert) 881. — (Wallach, O.) 916. — Mengenverhältnisse in der Menschenleber (Kratschmer) 15. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564.
Kohlenoxyd, Bildung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kalium (Tacke, B.) 857. — Einw. von Wasserdampf (Dixon, H. B.) 83. — Einw. auf Wasser und Sauerstoff (Armstrong, H. E.) 549. — Verbrennung (Dixon, H.) 549. — Vergiftung (Gross, G.) 810.
Kohlenoxydhämoglobin, Bildung (Belky, J.) 888.
Kohlensäure, Bestimm. in der Luft (Nienstädten und Ballo) 99. — Bestimmung (Strohmer, F.) 538. — Ausscheidung aus Keimpflanzen (Johannsen, W.) 281. — Absorption durch die Blätter (Dehérain und Maquenne) 775. — Benutzung der bei der Spiritusherstellung auftretenden (Fawsitt, C. A.) 399. — charakteristische Gleichung (Sarrau, E.) 113. — flüssige, Verwendung dung (Raydt) 382. — Gehalt der atmosphärischen Luft (Wollny, E.) 289. — Gehalt in der Luft (Spring u. Roland) 81. — Gehalt der Londoner Luft 290. — kritischer Punkt (Hovestadt) 865. — Reduktion durch Cyankalium (Eiloart, A.) 770. — Reduktion im pflanzlichen Organismus (Putz, H.) 774. — volumetr. Bestimm. in Saturationsgasen (Burkhard, G.) 372. — Zerlegung aufserhalb der Pflanze durch Chlorophyll (Pringsheim) 839.
Kohlensäureäther, aromatische (Löwenberg, G. L.) 390.
Kohlensaures Gas, natürliches, Nutzbarmachung (Redlich, N. T.) 824.
Kohlenstoff, Bestimm. in Eisen (Eggertz, V.) 682. — Bestimm. mit Kupferoxydasbest (Lippmann u. Fleissner) 371. — organischer, Best. in Bodenarten (Berthelot) 460. — Oxydationsprodukte, durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung (Bartoli und Papasogli) 213. — schnelle Bestimm. in Eisen, Stahl und Eisenhüttenprodukten (Périllon) 203.
Kohlenstoffketten, geschlossene, synthetische Bildung (Perkin, H.) 323.
Kohlenstoffnickel (Pebal, L.) 642.
Kohlenstoffverbindungen, Molekularstruktur (Hartley, W. N.) 353.
Kohlenwasserstoff aus destilliertem, japanischem Petroleum (Divers und Nakamura) 513. — neuer (Maschke, L.) 824.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, physikalische Eigenschaften (Bartoli u. Stracciati) 361. — aromatische, Darst. (Anschütz, R.) 360. — Chlorierung (Römer, A.) 643. — Einw. auf Phosphorpentachlorid (Colson u. Gautier) 521. — flüchtige, freiwillige Polymerisation (Roscoe, H. E.) 449. — halogensubstituierte, Einw. von Halogenverbindungen des Aluminiums (Kerez, K.) 227. — Synthese (Louïse, E.) 197. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 562. — Zersetzung und Bildung bei hoher Temperatur (Armstrong und Miller) 149.
Kohlenwasserstoffgase, Vork. in Amerika (Zincken, C.) 202.
Kohlenwasserstoffgemenge, aromatische, Analyse (Friedel u. Crafts) 71.
Koks, schwefelarmer, Erzeugung (Muck, F.) 827.
Kongopapier (v. Hösslin, J.) 436.
Kongorot zum Titrieren von Anilin (Julius, P.) 435.
Koppit (Bailey, G. H.) 202. 675.
Kramatomethode (Hager, H.) 680.
Kreatine, Bildung (Duvillier, E.) 759.
Kreatinin, Bestimm. im Harn (Salkowski, E.) 252. — neues (Duvillier, E.) 759. — Reaktion (Jaffé, M.) 813.
Kreatinine, Bildung (Duvillier, E.) 759.
Kreislauf der Säfte bei Tieren u. Pflanzen (Böhm, J.) 499.
Kresoldisulfonsäure (Hasse, H.) 86. — (Richter, L.) 143.
Kresole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 898.

Kryoskopie, Anw. zur Best. der Molekulargewichte (Baoult, F. M.) 17.
Krystallwasser (Pickering; Nicol) 609. — — in Lösung (Nicol, W. W. S.) 849.
Krystallisation durch Diffusion (Gal und Werner) 904.
Kühler, forcierter, mit Gasfänger
Kürbiskeimlinge, stickstoffhaltige Bestandteile (Schulze, E.) 14.
Kuhbutterfett, Unters. (Bensemann, R.) 412.
Kulturpflanzen, Produktionsvermögen (Wollny, E.) 726. — Wachstum (Tschaplowitz, F. C.) 926.
Kumys, Eiweifsstoffe (Biel, J.) 407.
Kunstbutter, Analyse (Müller, A.) 956. — Handel (Salkowski, J.) 441. — Herst. (Sell) 958.
Kupfer, arsenhaltiges (Hager, H.) 772. — mafsanalyt. Bestimm. mit Cyankalium (Low, A. H.) 204. — schnelle Bestimm. im Eisen und Stahl (Périllon) 203. — Trennung und Bestimm. (Carnot, A.) 379. 380. — Transport durch eine Gasschicht (Blondlot, R.) 182. — Trennung von Kadmium (Kohner, A.) 813. — Verbindung mit Stickstoff (Blondlot, R.) 182.
Kupferammoniumjodid, neues (Saglier, A.) 667.
Kupferarseniat, basisches (Coloriano) 595.
Kupferkrystalle (Kossmann) 432.
Kupfermagnesiumsulfat (Aston u. Pickering) 84.
Kupferoxyd, zwei Zustände (Joannis) 510.
Kupferschmelzprozesse (Hering, C. A.) 748.
Kupfersulfat, Dissociation der Hydrate (Lescoeurs, H.) 668. — Löslichkeit bei Gegenwart von Ammoniumsulfat (Engel, R.) 135.

Labferment im menschlichen Harn (Holovtschiner, E.) 327.
Lackmuspapier, neutrales, bequeme Bereitungsweise (Mays, K.) 99.
Lactone, Einw. von Cyankalium (Wislicenus, W.) 573.
Lactose, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 564.
Lactucerin (Hesse, O.) 884.
Lactucerol (Hesse, O.) 885.
Lävulose in der gekeimten Gerste (O'Sullivan, C.) 86. — Oxydation (Herzfeld und Börnstein) 187. — (Herzfeld und Winter) 271.
Lakmoid als Indikator (Bosetti, A.; E.) 738.
Laktobutyrometer (Caldwell u. Parr) 441.
Laktokrit (de Laval, C. G. P.) 797.
Lanolin (Liebreich) 47. 411. — (Vulpius, G.) 527.
Laurinsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Leber des Menschen, Kohlehydrate ders. (Kratschmer) 15. — Eisenhalt (Zaleski, St. Szc.) 808. — Glykogengehalt (Demant, B.) 810. — neuer schwefel- und phosphorhaltiger Bestandteil (Drechsel, E.) 585. — Vermögen, aus Fett Zucker zu bilden (Seegen, J.) 809.
Lecithin in den Gewächsen (Heckel und Schlagdenhauffen) 805.
Legierungen, Analyse (Bailey, G. H.) [illegible]
Leinölsäure (Peters, K.) 909.
Leitungswasser, Temperaturbeobachtungen (Grahn, E.) 26.
Lepidincarbonsäure (Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.) 406.
Leuchtgas, Geruch (Bunte, H.) 396. — Reinigung mittels Kalk (Veley, V. H.) 351. — Wärmewert (Witz, A.) 175.
Leuchtgas-Sauerstoffgebläse (Linnemann, E.) 260.
Leuchtgasvergiftung (Bunte, H.) 396.
Leukomaïne (Gautier, A.) 598.
Leukomalachitgrünaldehyd (Löw, W.) [illegible]
Leukomalachitgrüncarbonsäure (Löw, W.) 232.
Leukomethylenblau (Bernthsen, A.) 139.
Leukothionin (Bernthsen, A.) 138.
Leukothionol (Bernthsen, A.) 139.
Licht, chemische Wirkung (Vogel, H. W.) 78. — die bei der Beugung auftretende Absorptionserscheinungen (Wien, W.) 511.
Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen (Kanonnikoff, J.) 130.
Lichtstrahlen, ultraviolette, Absorption durch optische Gläser (Schjzerning, W.) 511.
Liköre, Altmachen (Bersch, J.) 208.
Limonienblätter, Öl (Watts, F.) 407.
Limonit (Welch, J. C.) 243.
Lipacidurie (v. Jaksch, R.) 945.
Lobeliaalkaloide (Dragendorff und v. Rosen) 873.
Lösungen, Natur (Pickering, Sp. U.) 896. — spezifische Gewichte (Gerlach, G. Th.) [illegible]
Löten von Gufseisen 655.
Lötrohrreagens, neues (Moser, H.) 243.
Lucigenbeleuchtung 622.
Luft, atmosph., flüssige, Dichte ders. und ihrer Komposanten (Wroblewski, S.) 529. — atmosphärische, in London, Kohlensäuregehalt 290. — atmosphärische, Kohlensäuregehalt (Wollny, E.) 289. — Best. der Kohlensäure (Nienstädten und Ballo) 99. — der Wälder, Sauerstoffgehalt (Ebermayer, E.) 770. — in Brandenburg a. H. Beschaffenheit (Breslauer, M.) 661. — in Buchdruckereien (v. Rozsahegyi, A.) 41. — komprimierte, Arbeiten darin (v. Fodor, J.) 41. — Kohlensäuregehalt (Spring und Roland) 81.
Luftfeuchtigkeit, Bestimmung zu hygieinischen Zwecken (Deneke, Ch.) 778.
Luftstaub, Vorlesungsversuche über das Verhalten (Renk) 839.
Lungengewebe, physiologische Rolle bei der Ausatmung der Kohlensäure (Garnier, L.) 776.
Lupanin (Hagen, M.) 149.
Lupetidin (Ladenburg, A.) 881.

UNIV. OF CALIFORNIA

Lupinen, Bitterstoff (Baumert, G.) 236. — Entbitterung (Soltsien, P.) 349.
Lupinenbrot (Soltsien, P.) 910.
Lupinotoxin (Baumert, G.) 236.
Lupulin, käufliches (Ossipow, J.) 781.
Lupulinsäure (Bungener, H.) 628.
Lutidin (Engelmann, Fr.) 88.
Lutidindicarbonsäure (Engelmann, Fr.) 88.
Lymphe, Zusammens. (Raske, K.) 480.

Magensaft bei akuter Phosphorvergiftung (Cahn, A.) 886. — Einfl. des Kochsalzes auf die Acidität (Leresche, W.) 16. — Entstehung der freien Salzsäure (Landwehr, H. A.) 484.
Magenverdauung im Chlorhunger (Cahn, A.) 886. — künstliche (Klikowicz, St.) 41.
Magnesia, Darst. 815.
Magnesiumacetat (Kubel) 359.
Magnesiumsalze, Einw. von Ammoniak (Berthelot) 900.
Magnetische Momente, Best. mit der Wage (Köpsel, A.) 865.
Magnetische Rotation von Mischungen aus Wasser mit Säuren (Perkin, W. H.) 866.
Maischen, bakterienfreie, Darst. (Meyer, C.) 352.
Maiskorn, Zusammensetzung (Portele, K.) 94.
Maleïnsäureäther, Einw. von Natriumalkoholaten (Purdie, T.) 305.
Malondinitril (Henry, L.) 596.
Malonsäure, Einw. von Zimmtsäure und Salicylaldehyd (Stuart, Ch. M.) 760. — Löslichkeit (Miczynski, Z. N.) 760. — Neutralisationswärme (Gal und Werner) 904.
Maltodextrin (Brown und Morris) 151.
Maltose (Brown und Morris) 150. — in der gekeimten Gerste (O'Sullivan, C.) 86.
Malz, diastasereiches (Bolten, Mc.) 751.
Malzpepton, zur Kenntnis (Szymanski, F.) 234.
Mandelöl, Prüf. (Vulpius, G.) 251.
Mangan, Best. in Eisensorten (Meincke) 437. — Chemie (Christensen, O. T.) 612. — schnelle Bestimm. im Eisen und Stahl (Périllon) 203.
Manganate, Bildung und Dissociation (Rousseau, G.) 342.
Manganbister (Binder) 332.
Mangancyanacetat (Engel, R.) 34.
Manganite der alkalischen Erden (Rousseau, G.) 241. — des Natriums (Rousseau, G.) 692.
Mangankupfer (Carnot) 256.
Manganoxyd, Regenerierung bei der Chlorfabrikation (Mactear, J.) 845.
Mangansulfat, Regenerierung bei der Chlorfabrikation (Mactear, J.) 845.
Mannit, Dichlorhydrin (Siwoloboff, A.) 792. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 564. — im Cambialsafte der Fichte (Kachler, J.) 908.
Margarin, Unters. (Verwaltungskomitee der kgl. Schwedischen Landwirtschaftsakademie) 632.
Mafsanalyse, Verwendbarkeit des bromsauren Natrons (Kratschmer) 98.
Meerwasser, zur Chemie (Hamberg, A.) 248. 676.
Mehl, Nachw. von Alaun (Herz, J.) 956.
Melamine, neutrale (Klason, P.) 385.
Melamverbindungen (Klason, P.) 385.
Melanurensäure (Striegler, M.) 274.
Melassen, Unters. für Entzuckerung und Brennerei (Leplay, H.) 59.
Melassenentzuckerung mittels Kalk und Magnesia (Harperath, L.) 384.
Melem (Klason, P.) 386.
Melitose aus Eucalyptusmanna (Tollens, B.) 37. — aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptusmanna (Tollens, B.) 322.
Mellithsäure bei der Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 213. — Synthese durch Elektrolyse von Wasser mittels Kohleelektroden (Bartoli und Papasogli) 391.
Mellogen (Bartoli und Papasogli) 391.
Melon (Klason, P.) 386.
Mentholderivate (Arth, G.) 535.
Mercurisulfite (Divers und Shimidzu) 182. 791.
Mesicerin (Colson und Gautier) 521.
Mesitylenglycerin (Colson und Gautier) 521.
Mesitylphtalid (Gresly, L.) 922.
Metalle, Einw. von Ätznatron (Venator) 416. — Einw. von Säuren, Alkalien und Salzlösungen (Lunge, G.) 252. — Schutz gegen das Anlaufen 864. — Überziehen mit Regenbogenfarben 62. — Wirk. von abwechselnder Hitze und Kälte (Wehrenfennig, E.) 687.
Metamidobenzoësäuren (Schiff, H.) 391.
Metanitrotoluol, Oxydation (Noyes und Moses) 123.
Metaphosphomolybdate (Gibbs, W.) 572.
Metaphosphowolframate (Gibbs, W.) 572.
Metazinnabarit, krystallis. (Penfield, S. L.) 369.
Meteoreisen von Trinity County, Californien (Shepard, Ch. U.) 371.
Meteorit von Fomattan, Jalisko, Mexiko (Shepard) 43. — von Grand Rapids Michigan (Riggs, R. B.) 98.
Methakrylsäure, Derivate (Melikoff, P.) 909.
Methenyldiparatolylamidin (Senier, A.) 391.
Methoxyakrylsäure (Melikoff, P.) 909.
Methoxyl, quantitativer Nachweis (Zeisel, S.) 439. 891.
m-Methoxyorthomethoxyzimmtsäure (Schnell, A.) 469.
o-Methoxyzimmtsäurediazochlorid (Schnell, A.) 470.
o-Methoxyzimmtsäuremetadiazonitrat (Schnell, A.) 469.
Methyl, carbonilsaures, Abkömmlinge (Hentschel, W.) 929.
Methylacetat, Katalyse (Trey, H.) 929.
Methyläthylāthol (Lieben u. Zeisel) 469.
Methyläthylcarbincarbinol (Lieben u. Zeisel) 469.

Methyläthylessigsäure, Zinksalz ders. (Schmidt, E.) 792.
Methyläthylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Methyläthylmethoxyketon (James, J. W.) 85.
Methylalkohol, Elektrolyse (Habermann, J.) 866. — Gegenwart in den Destillationsprodukten der Pflanzen mit Wasser (Maquenne) 39. — Verb. mit Kupfersulfat (de Forcrand) 305. — Verb. mit wasserfreiem Baryt (de Forcrand) 692. 693.
Methylamin aus Papaverin (Goldschmiedt, G.) 324.
Methylamine, Einwirk. von Alkylchloriden (Vincent u. Chappuis) 306. 792.
Methylbenzoyl, Chlorderivate (Gautier, H.) 932. — direkte Chlorierung (Gautier, H.) 534.
Methylbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin und Calman) 197.
Methylchlorquartenylsäure (Isbert, A.) 913.
α-Methyl-β-Chlorzimmtsäureäthyläther (Perkin und Calman) 197.
Methylchlorcrotonsäure (Isbert, A.) 913.
Methyldiphenylharnstoff (Gebhardt, W.) 9.
Methylenazur (Bernthsen, A.) 138.
Methylenblau (Bernthsen, A.) 138.
Methylenblaugruppe (Bernthsen, A.) 137.
Methylenchlorid, Einw. von Wasser u. Ammoniak (André, G.) 692.
Methylendisulfonsäure (Monari, A.) 51.
Methylenrot (Bernthsen, A.) 138.
Methylenviolett (Bernthsen, A.) 138.
Methylglycerinsäure (Melikoff, P.) 910.
Methylglycidsäure (Melikoff, P.) 909.
Methylgruppen, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Methylhydroxyxanthin (Behrend, R.) 123.
p-Methylisatin, Abkömmlinge (Panaotovic, W.) 137.
p-Methylisatosäure (Panaotovic, W.) 137.
Methylisoamylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Methylisocyanurat, chloriertes (Hofmann, A. W.) 820.
Methylisopropylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. T. N.) 517.
Methylorange als Indikator (Engel, R.) 502.
Methylorthobenzylbenzoësäure (Gresly, L.) 921.
Methylphenylharnstoff, unsymmetrischer (Gebhardt, W.) 9.
Methylphenylketon, Einw. von Wärme (Barbier und Roux) 675.
Methylphenylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 9.
Methylphenylurethan (Gebhardt, W.) 10.
Methylpiperidin (Ladenburg, A.) 881.
Methyl-α-Propylanthrachinon (Elbs, C.) 404.
Methylpyridin (Ladenburg, A.) 881.
Methylsalicylatphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Methylsulfhydantoin (Andreasch, R.) 71.
Methylverbindungen, relative Flüchtigkeit (Henry, Louis) 854.
Miesmuschel, basische Produkte (Brieger, L.) 198. — Gift ders. (Salkowski, E.) 24.
Mikroben des Bodens (Laurent, E.) 870.
Mikrometerbewegung (Czapski, S.) 678.
Mikrometerokular (Behrens, W.) 43.
Mikrometerschraube bei Mikroskopen (Schiefferdecker, P.) 514.
Mikroorganismen, des Erdbodens (Frank 837. — in lebenden Geweben gesunder Tiere (Hauser, G.) 215. — Nachw. (Esmarch, E.) 699.
Mikroskopformen (Dippel, L.) 43.
Mikroskopische Präparate, Einschlußmasse (Smyth, H. L.) 418.
Mikrotom, neues (Schiefferdecker, P.) 675.
Milch, Analyse (Bärtling, Fr.) 844. — Bezahlung ders. nach dem Fettgehalt (Cordes, H.) 807. — Best. der Albuminoide (Parr, S. W.) 441. — Best. des Stickstoffs (Weiske, H.) 857. — Chemie ders. (Sembritzki, Ph.) 201. — Pasteurisieren (Van Geuns, J.) 330. — Sterilisierung (Hesse, W.) 631. — Verdauung (Reichmann, M.) 237.
Milchbildung, Physiologie (Lehmann) 807.
Milchfett, Best. (Caldwell und Paar) 441.
Milchsäure, pyrogene Zersetzung (Hanriot 117. — Neutralisationswärme (Gal und Werner) 904.
Milchsäureäthyläther, Verbrennungswärme (Luginin) 49.
Milchsäuregärung, Erreger (Marpmann, G.) 344.
Milchsaft einiger Euphorbiaceen (Henke, G.) 891.
Milchwein (Kogelmann, Fr.) 192.
Milchzucker, Vork. der Elemente dess. in der Pflanzen (Müntz, A.) 325. 326. — Prüfung (Vulpius, G.) 745.
Mineralanalyse, mikrochemische (Behrens, Th. H.) 601.
Mineralien, Analyse (Bailey, G. H.) 682.
Mineralöl, Nachw. in fetten Ölen (Focke 44.
Mineralschmieröle, Verdickungsmittel (Marquardt, L.) 604.
Mineralwasser, Bereitung (Zechlin, P.) 289. — von Bagnères-de Luchon (Haute Garonne) (Willm, Ed.) 781. — von Chabetout (Thabuis, Fr.) 202. — von Chatel-Guyon (Caméré) 370. — von Langensalza (Reichardt, E.) 243. — von Leuk (Lunge und Schmidt) 675. — von Warmbrunn (Poleck, Th.) 369.
Mischbutter, Handel (Salkowski, J.) 441.
Molekulargewicht, Best. durch Kryoskopie (Raoult, F. M.) 17.
Molekulargewichte der Flüssigkeiten und fetten Körper (Pickering) 65.
Molekularkräfte (Seelig, E.) 354.
Molybdänlösungen, Elektrolyse (Smith und Hoskinson) 6.
Molybdänmethode, Vereinfachung (M. A. von Reis) 43. 437. — Modifikation (Wood, C. Fr.) 100.
Molybdänsäurearsenigsäure (Gibbs, W.) 356.
Monopromphenol, sogenanntes viertes (Hand, A.) 918.
Monoisoamylamin (Müller, A.) 66.
Monomethylamin (Müller, A.) 66.

Mononitrooxychinon, Kohlensäureester (Löwenberg, G. L.) 390.
Morchel, giftiger Bestandteil (Böhm und Külz) 735.
Morphin (Hager, H.) 298. — Abscheidung aus Fettsubstanzen (Focke) 948. — Reaktionen (Donath, J.) 650. — Verhalten gegen Kaliumchromat (Ditzler, F.) 836.
Mosandrin von Lawrence Smith (Lecoq de Boisbaudran) 341.
Mucin (Hammarsten, O.) 40. 587. — aus der Sehne des Rindes (Löbisch, W. F.) 97. — im Harn (Citron, H.) 775.
Muskeln, Glykogengehalt (Demant, B.) 810.
Mutterhefe, Regenerieren 297.
Mutterkorn, Erkennung in Mehlsorten (Hilger, A.) 100.
Myoctonin, forensischer Nachweis (Dragendorff u. Salomonowitsch) 861.
Myristinsäure, Abbau bis zur Laurinsäure (Lutz, E.) 449. — Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.

Nährstoffe der Pflanzen (Böhm, J.) 500. — Resorption und Assimilation (Hofmeister, Fr.) 409.
Nahrung, passendste Temperatur (Späth, F.) 314.
Naphtalin, Einw. auf den Harn (Penzoldt, F.) 939. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563. — Wirk. und Anwendung (Stewart, J.) 348.
Naphtalinderivate, Konstitution (Meldola, R.) 425. — Synthese (Erdmann, H.) 823.
β-Naphtoakridin (Reed, J. H.) 804.
α-Naphtylamidobernsteinaminsäureäthyläther (Gerson, G.) 792.
Naphtylamin (Maschke, L.) 824. — Einw. auf Cyanurchlorid (Fries, H. F.) 793.
Naphtolcarbonat (Löwenberg, G. L.) 390.
Naphtylentoluchinoxalin (Witt, O. N.) 557.
Naphtylhydrazine (Fischer, E.) 646.
β-Naphtylphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Naphtylphenylcarbonyle, isomere (Rospendowski) 455.
Natrium, Flammenreaktion (Schweissinger, O.) 331. — mikroskopisch-chemische Reaktion (Streng, A.) 488. — bicarbonicum, Verunreinigung (Mylius; Wimmel) 735. — bromatum (Brenstein) 656.
Natriumarseniat (Joly und Dufet) 664.
Natriumbromid, Unters. (Brenstein) 656.
Natriumchlorid, Löslichkeit bei Gegenwart von Salzsäure (Engel, R.) 340. — Best. kleiner Mengen (Laube, G.) 246.
Natriumchromate, fabrikmäfsige Darst. (Walberg, N.) 221.
Natriumdicarbonat, verunreinigtes (Wimmel; Mylius) 735.
Natriumdichromat (Stanley, Arthur) 853.
Natriumglycerinat, thermische Untersuchgn. (de Forcrand) 833.
Natriumhypophosphat, Krystallform (Dufet, H.) 664.
Natriumisobutylat, Einw. auf Jodmethylen (Gorboff und Kessler) 361.
Natriumlampe für Polarisationsapparate (Landolt, H.) 758.
Natriumorthophosphat (Joly und Dufet) 664.
Natriumpyrophosphat, Krystallform (Dufet, H.) 664.
Natriumselenide (Fabre, Ch.) 339. 358.
Natriumsulfat, Reaktion auf Bariumcarbonat unter Druck (Spring, W.) 849.
Natriumsulfide, wasserhaltige (Göttig, Chr.) 771.
Natriumsuperoxyd, Darst. als Vorlesungsversuch (Bolton, H. C.) 661.
Natriumthiosulfat, Anwendung in der qualitativen chemischen Analyse (Vortmann, G.) 856.
Natron, mafsanalyt. Best. (E. B.) 682.
Natronsalpeter, Bildung im Boden (Müntz, A.) 97. — Prüfung auf Jod und Jodsäure (Beckurts und Rougemont) 445.
Nebel über Lösungen (v. Helmholtz, R.) 513.
Nektararten, Zusammens. (v. Planta, A.) 367.
Nervensubstanz, chem. Unters. (Chevalier, J.) 284.
Nickel, Analyse (Langbein, E.) 740. — Atomgewicht (Zimmermann, Cl.) 569. — Best. auf vernickelten Eisenw. (Köbrich, A.) 910. — Gewinnung in Neukaledonien 588. — krystallis. basische Sulfate (Athanasesco) 666. — mikroskopisch-chemische Best. (Streng, A.) 488. — Trennung und Bestimm. (Carnot, A.) 379. 380.
Nickelarseniate (Coloriano) 342.
Nicotinsäure (Seyffert, F.) 934.
Niello (Kayser, R.) 62.
Niellosilber 432.
Niobium, quantitat. Bestimm. (Osborne, T. B.) 183. 379.
Nitrate, Bildung und Zerstörung im Flufs- und Quellwasser (Munro, J. M. H.) 700. — des Tier- und Pflanzenkörpers (Weyl und Citron) 39. — (Gossels, W.) 805. — Existenz und die Bildung in den Pflanzen (Berthelot und André) 582.
Nitrifikation, Einfl. des Gips (Warington, R.) 429.
Nitrifikationsfermente, Verteilung im Boden (Warington, R.) 429.
Nitrite, sauerstoffhaltige, Flüchtigkeit (Henry, L.) 421. — Bildung und Zerstörung im Flufs- und Quellwasser (Munro, J. M. H.) 700.
Nitroacetcumidid (Engel, W.) 54.
Nitroaldehydzimmtsäure (Löw, W.) 232.
Nitroanisole, Darst. nach der Methode von Kolbe (Willgerodt u. Ferko) 323.
Nitrobenzalmalonsäuren (Stuart, Ch. M.) 517.
Nitrobenzol, Einw. von Brom bei Gegenwart von Halogeneisen (Scheufelen, A.) 166.
p-Nitrobenzoylessigsäure (Perkin u. Bellenot) 615.
Nitrobenzylchlorid, Reduktion (Pellizzari, G.) 533.

Nitrobenzylidenphenylhydrazin (Pickel, M.) 646.
Nitrobromanissäure, neue (Balbiano, L.) 38.
Nitrocampher (Cazeneuve, P.) 823.
Nitrocumidin (Engel, W.) 54.
Nitromethylsalicylaldehyd (Schnell, A.) 469.
α-Nitronaphtalin, Einw. von Brom (Scheufelen, A.) 167.
m-Nitromethoxyzimmtsäure (Schnell, A.) 469.
Nitrophenetole, Darst. nach der Methode von Kolbe (Willgerodt u. Ferko) 328.
p-Nitrophenole, gechlorte (Kollrepp, A.) 669.
Nitrophenylpropiolcarbonsäure (Löw, W.) 232.
Nitrosodinitroazobenzol (Willgerodt u. Ferko) 797.
Nitrosodipropylanilin, Cyanhydrin (Mandl, A.) 455.
Nitrosothioglykolsäure (Andreasch, R.) 71.
Nitrosulfhydantoin (Andreasch, R.) 71.
Nitroterephtalaldehyd (Löw, W.) 232.
Nitroterephtalaldehydsäure (Löw, W.) 232.
Nitrotoluole, isomere, Einw. von Brom bei Gegenwart von Eisenbromür und Bromid (v. Scheufelen, A.) 167.
Nitrotoluidinsulfonsäure (Foth, G.) 142.
Nitrotoluolsulfonsäure (Foth, G.) 142.
Nitrotolylhydrazinsulfonsäure (Foth, G.) 143.
Nitroxylchlorid (Williams, W. C.) 270.
Nitroxylenolsulfonsäure (Sartig, J.) 144.
Nitroxylidinsulfonsäure (Sartig, J.) 144.
Nitrozimmtcarbonsäure (Löw, W.) 232.
Nitrozimmtcarbonsäuredibromid (Löw, W.) 232.
Nitrylchlorid (Williams, W. C.) 270.
Nonylsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Normallösungen der Titriermethode (Tollens, B.) 678.
Normallösungen, Definition (Fresenius, W.) 538.
Nucleïn im Dotter des Hühnereies (Kossel, A.) 345.
Nutzwässer, Keimgehalt (Wolffhügel, G.) 631.
Nux vomica, pharmakognost. Verhältnisse (Schär, E.) 41.

Objekttisch, beweglicher (Cramer, C.) 514. — (v. Fleischl, E.) 43. — heizbarer (Löwit, M.) 43.
Öl der Limonienblätter (Watts, F.) 887.
Öle, ätherische, Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen (Gladstone, J. H.) 647. 887. — ätherische, Jodaddition (Barenthin, C.) 955. — Entdeckung von Verfälschungen (Carter) 44. — fette, Nachw. von Mineralöl u. Harzöl (Focke) 44. — fette, Verseifungsäquivalente (Allen, A. H.) 874. — Oxydation (Livache, A.) 542. — Untersuchung (Morawski, Th.) 604.
Ölfarbe, schwarze, Darst. 640.
Ölkuchen, Zuckergehalt (Burkhard, G.) 937.
Ölkuchenarten, Ursprung und Wert 107.
Olsäure, Oxydation mit Kaliumpermanganat (Saytzeff, A.) 363.
Önanthsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Oktochlortetramethylensulfid (Willgerodt, C.) 309.
Oleaceen, japanische (Eijkman, J. F.) 722.
Oleum Bergamottae (Soltsien, P.) 936.
Oleum carb. Aurantiorum dulcium (Soltsien, P.) 936.
Oleum Citri (Soltsien, P.) 936.
Olivenöl, Nachw. von Sesamöl (Schädler, C.) 956. — Prüfung (Dieterich, E.) 956.
Opium, Prüfung (Dieterich, E.) 956.
Orange 3, als Indikator (Engel, R.) 502.
Orcin, Einw. von Anilin (Zega u. Buch) 615. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 898.
Organische Bromide und Jodide, Einw. von Chlor und Brom (Meyer, R.) 791.
Organische Säuren, Bedeutung für den Lebensprozeſs der Pflanzen (Warburg, O.) 726. in der Zuckerrübe (Leplay, H.) 725.
Organismen, niedere, im Erdboden (Frank; Landolt) 837. 838. — niedere, im Boden (Laurent, E.) 870.
Orthometaphosphowolframate (Gibbs, W.) 572.
Orthophosphorsäure, Sättigung (Blarez, Ch.) 691.
Orthoxyphenylschweflige Säure (Serrano) 521.
Ortstein (Ramann) 509.
Oxäthylnitrotoluolsulfonsäure (Foth, G.) 142.
Oxäthylxylolsulfonsäure (Sartig, J.) 144.
Oxaläther, gemischte, Identität (Paul, L. G.) 305.
Oxalamidobenzoësäuren (Schiff, H.) 391.
Oxalate, mikroskopische Krystallformen (Haushofer, K.) 329.
Oxalsäure, Bestimmung im Harn (Nickel, O.) 860. — Bildung bei der Vegetation (Berthelot und André) 473. 475. — Löslichkeit (Miczynski, Z. N.) 760. — Nachw. im Harn (Salkowski, E.) 251. — Neutralisationswärme (Gal u. Werner) 904. — Reaktion in der Wärme (Lemoine, G.) 850.
Oxal-o-Toluidsäure (Mauthner u. Suida) 674.
α-Oxazonaphtalin-α-Sulfonsäure (Alen, J. E.) 233.
Oxyacanthin (Schmidt, E.) 804.
Oxyäthylphosphinsäure (Fossek, W.) 322.
Oxyäthyltoluoldisulfonsäure (Hasse, H.) 86.
Oxyanthrachinone, Färbeeigenschaften und Spektren der methylierten (Liebermann u. v. Kostanecki) 819.
Oxybenzoësäure, Neutralisationswärme (Berthelot und Werner) 268.
Oxybenzoësäuren, Neutralisationswärme (Gal und Werner) 904.
Oxybenzole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 545.
Oxybenzylphosphinsäure (Fossek, W.) 322.
Oxybuttersäure, Derivate (Melikoff, P.) 909.
Oxycellulose zur Best. von Vanadin (Witz und Osmond) 438.
Oxychinolincarbonsäure, Synthese (Lippmann, E.) 797.

Oxycumarine, Bildung (Bizzarri, D.) 552.
Oxycumole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Oxycymole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Oxydimorphin (Donath, J.) 646.
Oxyhämoglobin, Bestimmung (Müller, G.) 954. — Einw. völlig sauerstofffreien Wassers (Hüfner, G.) 430.
Oxyisoamylphosphinsäure (Fossek, W.) 321.
Oxyisobuttersäure, Derivate (Melikoff, P.) 910.
Oxymetrische Lösung von Schützenberger, photochemische Reaktion (Jodin, V.) 436.
Oxymorphin (Donath, J.) 646.
Oxyönanthylphosphinsäure (Fossek, W.) 322.
m-Oxyorthomethoxyzimmtsäure (Schnell, A.) 469.
Oxypentaldin (Chautard, P.) 195.
m-Oxyphenylparatolylamin (Hatschek und Zega) 276.
Oxyphosphinsäuren (Fossek, W.) 321.
β-Oxyphtalsäure (Rée, A.) 616.
Oxypropylphosphinsäure (Fossek, W.) 322.
Oxystearinsäure (Loven, J. M.) 364.
Oxytrialdin (Chautard, P.) 194.
Oxyxylole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 898.
Ozokerit, Wertbestimm. (Lach, B.) 238.
Ozon, Best. (Rudeck, E.) 948. — Bildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors (Engel, R.) 33. — Geschwindigkeit der Zersetzung (Mulder, E.) 83.

Palmitinsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Pankreaspeptone (König, J.) 27.
Pankreasverdauung, Bildung von Ammoniak (Hirschler, A.) 586.
Pankreatin, Prüfung (Snow) 744.
Papaveraldin (Goldschmiedt, G.) 882.
Papaverin, Salze ders. (Goldschmiedt, G.) 324. 882. — (Jahoda, R.) 885.
Papaverolin (Goldschmiedt, G.) 324.
Papier, Leimen (Leonhardt, A.) 848. — mikroskopische Unters. (Focke, H.) 948. — wasserdichtes (Blackburn; Mitchele) 256.
Parabenzylphenol (Rennie, E. H.) 721.
Paraffine, flüssige, Einw. von Hitze (Norton u. Andrews) 517.
Paraffinöl, Reinigung (Beilby, G. T.) 168.
Paraffinum liquidum et solidum (Tittelbach, R.) 252.
Paraglykogen (Bütschli, O.) 201.
Parahämoglobin (Nencki, M.) 945.
Paraldehyd, physiol. Wirk. (Bockai, A.) 622. — Verbrennungswärme (Luginin) 18.
Paraoxyphenylparatolylamin (Hatschek und Zega) 276.
Parotidenspeichel, Ferment desselben (Goldschmiedt, H.) 580.
Parvolindicarbonsäure (Engelmann, Fr.) 87.
Parvolindicarbonsäureäther (Engelmann, Fr.) 87.
Pasteurisieren des Exportbieres 634. — der Milch (Van Geuns, J.) 30.
Pentachlororthoxylol (Colson u. Gautier) 387.
Pentachlorvinyläthyläther (Godefroy, L.) 421.
Pentamethylendiamin, Synthese (Ladenburg, A.) 935.
Pentamethylleukothionindijodmethylat (Bernthsen, A.) 189.
Pentenylglycerin (Lieben u. Zeisel) 469.
Pepsin, Schicksal im Organismus (Leo) 315.
Pepsine, käufliche, Unters. (Coombs, E.) 347.
Pepton aus Nucleoproteïnen (Merck, E.) 701. — in bebrüteten Hühnereiern (Fischel, W.) 153. — in Uterusfibromen (Fischel, W.) 155. — Nährwert (Pollitzer, S.) 481. — Umw. durch die Leber (Seegen, J.) 238.
Peptone (Kühne, W.) 482. — Analyse (Bodländer, G.) 892. — Nachw. im Blut und Harn (Georges) 951. — quant. Trennung vom Eiweifs (Weiske, H.) 845.
Peptonpräparat, neues (Weyl, Th.) 410.
Peptonpräparate des Handels, neuere (Krukenberg) 731.
Pergamentpapier (Koletzky, O.) 623.
Periodisches Gesetz (Reynolds, J. M.) 659.
Petroleum vom Tegernsee (v. Gümbel) 396. — kaukas., aromatische Kohlenwasserstoffe (Markownikoff, W.) 720.
Petroleumfeuerung in Rufsland 383.
Petroleumindustrie der Ver. St. von Nordamerika 335.
Pfeffer, chemische Unters. (Weigmann, H.) 744. — Fälschung (Ditzler, Fr.) 441. — schwarzer, gemahlener, Prüfung (Bissinger u. Henking) 221. — Unters, (Röttger, H.) 956.
Pfefferminzöl, Prüfung (Fritzsche) 639. — japanisches, Prüfung (Niederstadt, B. C.) 950.
Pflanze, Aufsteigen von Wasser (Heyer, F.) 396.
Pflanzenfasern, Unterschied von Tierfasern (Molisch, H.) 830.
Pflanzenphysiologische Gesetze (Tschaplowitz, F.) 1.
Pflanzensamen, mikrochem. Prüf. auf Eiweifskörper (Szymanski, F.) 799.
Pharmazie der alten Kulturvölker (Berendes) 411.
Phenanthren, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563.
Phenanthrenchinon, Verh. zu Blausäure (Michael u. Palmer) 197.
Phenochinon (de Clermont u. Chautard) 522.
Phenol, Bestimm. in der rohen Carbolsäure (Beckurts, H.) 861. — forensischer Nachw. (Dragendorff und Jacobson) 828. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 546.
Phenolderivate (Daccomo) 37.
Phenole des Gebläseofenteers (Smith, Coutts u. Brothers) 73. 520. — mehratomige, Bromsubstitutionsprodukte (Berthelot u. Werner) 177. — Neutralisationswärme (Berthelot u. Werner) 177.

Phenollösungen. Elektrolyse mit Kohle- und Platinelektroden Bartoli u. Papasogli. 37.
Phenol[illegible]säuren, thermochem. Unters. (Alizar [illegible] G.) 520.
α-Phenyl-[illegible]propionsäureamid Jacoby. [illegible]
[illegible] Synthese Beyer. C. 578.
[illegible] La Coste und Sorger 195.
[illegible] Einw. auf mehratomige und [illegible] Alkohole und Phenole [illegible] H. [illegible] 888.
γ-[illegible]säure Löw. W. 232.
γ-[illegible]äthylketon Löw. W. [illegible]
[illegible]säuretetrabromid Löw. W. [illegible]
γ-[illegible]milchsäuremethylketon Löw. W. 232.
[illegible]säure. Einw. von Natrium auf [illegible] Hodgkins u. W. B. 616.
[illegible]hydrazin. Einw. auf Anhydride organischer Säuren Hötte. B. [illegible] — Einw. von [illegible] Hess [illegible] — Einw. von [illegible] [illegible] — Verh. [illegible] M. 644.
[illegible] C. 89[illegible]
[illegible]
[illegible] W. [illegible]
[illegible] E. 888.
[illegible] W. [illegible]
[illegible] H. L. 888.
[illegible] symmetrischer [illegible]
[illegible] W. H. [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] — Wärmewert [illegible]
[illegible]
[illegible] Bestimm. [illegible] — Einfl. auf [illegible] — [illegible]
[illegible] Bestimm. [illegible] — Bestimm. in Eisen und Stahl [illegible] — Bestimm. [illegible]
[illegible]
Phosphoroxyfluorid, gasförmiges (Moissan. H. 530.
Phosphorpentafluorid. Darst. (Moissan. H.) 113
Phosphorpentasulfid (Isambert. F. 594.
Phosphorsäure. Bestimm. im Stahl (Wood. E. Fr.) 100. — Bestimm. in Thomasschlacken (Brunnemann. C.) 170. — Bestimm. in Handelsprodukten Joulie. H. 171. — Best. (Bente. F.) 948. — Darst. (Joly. A. 193. — lösliche. Best. (Emmerling. A. 5[illegible]. — maßanal. Best. Joly. A. 193. — Titrieren Engel. R. 332. — Verbindung mit Titanerde, Zirkonerde und Zinnoxyd Hautefeuille u. Margottet 468.
Phosphorsäureanhydrid. Verwendung Walter. J. [illegible]
Phosphortrifluorid. Einw. von Chlor, Brom und Jod Moissan. H. 178. — Darst. und Eigenschaften Moissan. H. 178. — Bereitung 178.
Phosphorvanadinvanadate Gibbs. W. 292.
Phosphorwasserstoff. Einw. auf Metallsalzlösungen Kulisch. P. 225. — Erstarrung Olszewski. K. 552.
[illegible] Verfahren [illegible] C. [illegible]
[illegible] chromatische [illegible] — neueste Fortschritte Vogel. E. [illegible]
[illegible] Versuche über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen Eder. J. M. 452.
[illegible] L. 224.
[illegible] A. 551.
[illegible] B. [illegible] — [illegible]
[illegible] Berlinerblau u. Nencki 898.
[illegible] F. 884.
[illegible] A. 173.
[illegible] Ausscheidung aus seinen Lösungen [illegible]
[illegible] Gegengift Koch. E. [illegible]
[illegible] Einw. auf saures Phenylhydrazin [illegible]
[illegible]
[illegible] und Calmels 554. — [illegible]
[illegible] und Calmels 554. — [illegible] und Calmels 398. — [illegible] und Calmels 324.
[illegible] als Nahrungsmittel Salkowski. E. [illegible] — Nährwert der [illegible]
[illegible]
[illegible] schwarze, u. [illegible]
[illegible] durch Alkalien [illegible]
[illegible]
[illegible] — Synthese [illegible]
[illegible] Schlieck. W. [illegible]
[illegible] Schlieck. W. [illegible]

Piperidylthioharnstoff (Gebhardt, W.) 10.
Pivalinsäure, Neutralisationswärme (Gal u. Werner) 902.
Platin, Trennung von Zinn, Antimon und Arsen (Fresenius, R.) 741. — Verb. mit Arsen (Tivoli, D.) 570.
Platinbasen, Konstit. (Jörgensen, S. M.) 601.
Platinieren von Zink (Richter, K.) 31.
Platinsalze, Geschichte (Prost, E.) 666.
Platosooxalsäure (Söderbaum, H. G.) 230.
Polyporus officinalis, chemische Bestandteile (Schmieder, J.) 774.
Pommeranzenschalen, nähere Bestandteile (Tanret) 395.
Portlandcement, Einfl. der Magnesia (Lechartier, G.) 748.
Portugalöl (Soltsien, P.) 936.
Porzellan, Erzeugung von Mattgold oder Mattlüster (Ilmenauer Porzellanfabrik) 752. — Schmelzpunkt (Dieterici) 826. — Vergoldung 623.
Potogamin (Hesse, O.) 935.
Propepton (Herth. R.) 21.
Propionaldehyd, Verbrennungswärme (Luginin) 18.
Propionsäure (Renard, A.) 760. — Verbrennungswärme (Luginin) 18. 566.
Propiopropionsäureäthyläther (Israel, A.) 184.
Propionylbenzenylamidoxim (Schulz, O.) 471.
Propionylphenol, Einw. von Salpetersäure (Guareschi u. Daccomo) 53.
Propionyltrichlornitrophenol (Guareschi und Daccomo) 53.
Propylalkohol, Elektrolyse (Habermann, J.) 866.
Propylamine, normale (Vincent, C.) 721.
Propylbenzoësäure, Synthese u. Constitution (Meyer, R.) 821.
Propylbenzoylessigsäureäthyläther (Perkin u. Calman) 197.
Propylendisulfonsäure (Monari, A.) 51.
Propylisobutylhydrochinon (Fiala, F.) 231.
Propylmalonsäure, Einw. von Salpetersäure (Franchimont, A. E. N.) 517.
α-Propylpropylen (Errera, G.) 533.
Protalbumose, Nährwert (Pollitzer, S.) 481.
Proteïnsäure (Schützenberger, P.) 92.
Proteïnstoffe, Verdauung (Stutzer) 809.
Proteïnsubstanzen, Unters. über dieselben (Schützenberger, P.) 91.
Proteïnverdauung (Stutzer, A.) 285.
Protochlorophyllin (Timiriazeff, C.) 428.
Protokatechusäure aus Papaverin (Goldschmiedt, G.) 324.
Protoplasma, chemische Untersuchung (Schwarz, F.) 839.
Pseudocumidin (Horwitz, A.) 823.
Pseudocumylphtalid (Gresly, L.) 921.
Pseudodicumylsulfoharnstoff (Horwitz, A.) 823.
Pseudomonocumylsulfoharnstoff(Horwitz, A.) 823.
Pseudomorphin (Donath, J.) 646. — (Hesse, O.) 935.
Pseudosaccharin (Scheibler, C.) 495.
Ptomaïn aus giftigem Käse (Vaughan, V. C.) 405.
Ptomaïne (Bischof) 14. — (Beckurts, E.) 894. — Entstehung (Gram, C.) 647. — Verh. bei forensisch-chemischen Arbeiten (Tamba, K.) 505. — aus Koch'scher Nährbouillon (Nicati und Rietsch) 214.
Ptyalin im menschlichen Harn (Holovtschiner, E.) 327.
Pyknometer, Wiedemann's (Schulze, R.) 513.
Pyridin, Jodmethylat (de Koninck, O.) 751.
Pyridinbasen (Ladenburg, A.) 881. — (de Koninck, O.) 884. — Nachw. und Best. (de Koninck, O.) 102.
Pyridincarbonsäuren (Roser, W.) 720.
Pyrite, Anw. bei der Fabrikation der Schwefelsäure (Scheurer-Kestner) 445.
Pyrofuscin (Reinsch, P. F.) 942.
Pyrogallochinon (de Clermont u. Chautard) 523.
Pyrogallol, Wärmewert (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 546.
Pyrogallolphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Pyrophosphorsaures Eisenwasser 288.
Pyrophosphowolframate (Gibbs, W.) 572.
Pyrrolidin (Weil, H.) 601. — Synthese (Ladenburg, A.) 935.

Quassiin (Oliveri und Denaro) 536.
Quecksilber, elektrolyt. Best. (Luis de la Escosura) 602. — krystallis. basische Sulfate (Athanasesco) 666. — Nachw. minimaler Mengen im Harn (Wolff und Nega) 540. — Nachw. (Kroupa, G.) 250.
Quecksilberchromate,ammoniakalische(Henssgen, C.) 907.
Quecksilberdämpfe, Spannung (Ramsay und Young) 129. 513.
Quecksilberdampf (Van der Plaats, J. D.) 66.
Quecksilberluftpumpen (Geissler, A.; Geissler Sohn, Ch. F.) 260.
Quecksilberoxybromide (Thümmel, K.) 100.
Quecksilberoxychloride (Thümmel, K.) 100.
Quercetin (Herzig, J.) 148.

Raffinose aus Melasse und Baumwollsamen (Rischbiet und Tollens) 35. — aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptusmanna (Tollens, B.) 322. — in der Gerste (O'Sullivan, C.) 71. 519. — im Rübensaft (v. Lippmann, E. O.) 367.
Reagens, neues, für schwache Säuren (Engel, R.) 169.
Reagenzien für Säuren (Berthelot) 177.
Reaktionen,mikroskopisch-chemische(Streng) 43. — neue qualitative (Holton, F. A.) 329.
Reflexion an der Grenze krystallinisch elliptisch polarisierender Media (Schmidt, K.) 866.
Regenwasser in London, Zusammens. 293. — Stickstoffverbb. (Berthelot und André) 462.
Resacetophenon (Michael und Palmer) 31
Resacetsäure (Isbert, A.) 913.

Resorcin, Einw. von Paratoluidin (Hatschek u. Zega) 275. — Einw. von o-Toluidin (Philipp, M.) 767. — Verb. mit Chloral (Causse, H.) 762. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 546.
Resorcinphenylcarbamat (Snape, H. L.) 388.
Respiration der Blätter im Dunkeln (Dehérain und Maquenne) 22. — der Pflanzen (Bonnier und Mangin) 151.
Reten, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot und Vieille) 563.
Rhamnetin (Herzig, J.) 73.
Rhamnin (Herzig, J.) 73.
Rhodium, Farbenreaktion (Demarçay, E.) 5.
Rhodiumammoniakverbindungen (Jörgensen, S. U.) 906.
Riechstoffe, Wahrnehmbarkeit durch den Geruchssinn (Fischer und Penzoldt) 947.
Roheisen, Phosphorgehalt (Schneider, L.) 941.
Rohrzucker, Beziehungen zum Strontian (Sidersky, D.) 57. — Inversion durch Säuren (Spohr, J.) 385. 601. — Qualitätsbestimmung (Redlich, Th.) 541. — Inversion durch Benzoësäure (Koral, M.) 818.
Rohzucker, Best. des Invertzuckers (Wolf; Bruhns; Volpert) 955.
Rosolen (Serrant, E.) 12.
Rostschutzverfahren nach Bower und Barff) (Bokelberg) 768.
Rüben, Best. des Zuckergehaltes (v. Niessen, K.) 441. — Zuckergehalt (Schulze, C.) 495.
Rübensaft, Menge (Petermann, A.) 495. — (Pellet, H.) 495. — Saccharisation (Divis, J. V.) 59.
Rübenwurzeln, Absorption während des Wachstums (Leplay, M. H.) 725.
Rückflufskühler für analytische Extraktionsapparate (Allihn, F.) 436.
Rufsöfen, Ursachen der Explosionen (Engler, C.) 61.

Saccharin (Fahlberg, C.) 20. — (Scheibler, C.) 495. — therapeut. Anw. (Aducco und Mosso) 940.
Saccharodiose, Inversion (Ladureau, M. A.) 212.
Saccharomyces niger (Marpmann, G.) 837.
Saccharose in der gekeimten Gerste (O'Sullivan, C.) 86. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564.
Säuglinge, künstl. Ernährung (Goliner) 939.
Säureester, Spaltung im Organismus durch Pankreas (Nencki, W.) 945.
Säuren, anorganische, zusammenges. (Gibbs, W.) 291. 571. — Bildung aus Aldehyden (Perkin, W. H.) 270. — Einw. von Metallen (Armstrong, H. E.) 567. — freie, neues Reagens (v. Hösslin, R.) 436. — Synthese (Louise, E.) 197. — zweibasische, Einw. der Salpetersäure (Franchimont, A. P. N.) 516.
Salicin, Löslichkeit (Dott, D. B.) 404.
Salicylsäure, Nachw. in Bier und Wein (Röse) 412. — Substitutionsprodukte (Smith und Knerr) 822.
Salicylsaure Salze, Darst. und Zusammens. (Milone) 311. — Haltbarkeit (Vulpius, G.) 21.
Salol (Nencki) 751.
Salpetersäure, Best. als Ammoniak (Reichardt, E.) 858. — Bildung bei der Verbrennung (Figuier, A.) 337. — Darst. (Kupferschläger) 33. — Feuersgefahr (Lechartier, G.) 291. — (Kraus, K.) 852. — Nachw. (Béhal, A.) 124. — Nachw. durch p-Toluidinsulfat (Rosenstiehl und Lauth) 123. — Prüfung auf Jod und Jodsäure (Beckurts und Rougemont) 445.
Salze, chemische Neutralität (Berthelot) 177. — Elektrolyse (Renard, A.) 257. — kalorimetr. Unters. (Tilden, W. A.) 609. — saure, Existenz in wässerigen Lösungen (Thomsen, Th.) 789. — wasserhaltige Konstit. (Pickering, Sp. U.) 69. — (Müller-Erzbach, W.) 562.
Salzlösungen, elektrische und thermische Eigenschaften (Moser, J.) 756. — Strömung durch kapillare Röhren (Gerstmann) 785. — für das Wasserbad 942.
Salzsäure, Darst. (Gorgeu, A.) 531. — (Witt, O. N.) 557.
Samarium, Verbindungen (Cleve, P. T.) 227. 293. — Verwendungen (Cleve, P. T.) 182.
Sanguinarin (Schmidt, E.) 804.
Santonin, Bestimm. (Flückiger, F. A.) 211.
Saponin (Hilger, A.) 90.
Sauerstoff, Absorptionsspektra (Janssen, J.) 658. — Aktivierung durch Wasserstoff im Entstehungsmomente (Hoppe-Seyler, F.) 81. — Atomvolum (Wroblewski, S.) 529. — (Amagat, E. H.) 530. — Einwirk. auf Kohlenoxyd und Wasser (Armstrong, H. E.) 549. — Entwickelung, Zustand (Mac Leod, H.) 641. — freier, Bestimm. im Wasser (Williams, Miss K. J. u. W. Ramsay) 648. — Gewinnung aus der atmosph. Luft (L. und A. Brin) 445.
Saugapparat, gleichmäfsig wirkender (Molnar, F.) 897.
Schafwolle, Fixation von Farbentönen (Rehak, E. C. F.) 605.
Schiefer, bituminöse, Vork. in Amerika (Zincken, C.) 202.
Schlacken, Unters. (Vogt, J. H. L.) 747.
Schleimflufs lebender Eichbäume (Ludwig) 836.
Schlemmapparat von Schöne (Holthof, C.) 372.
Schmelzfarbenbilder, photographische (White, N.) 607.
Schmelzofen, elektrischer (Cowles, E. H. und A. H. und Mabery) 116.
Schmelzpunkt, Analogie mit dem Siedepunkt (Groshans, J. A.) 66. — Apparat zur Bestimm. (Olberg, G.) 244.
Schmelzpunkte, Bestimm. (Loviton) 98.
Schmiermaterial, mineralisches festes 879.
Schmutzwässer, Selbstreinigung (Müller, A.) 156.
Schwefel, Ausscheidung im Harn (Heffter,

A.) 582. — Bestimm. im Eisen (Möller, G.) 489. — Bestimm. in schwefelarmen organ. Verbindungen (Salkowski, E.) 245. — Gewinnung aus magnesiumhaltigen Salzen (Vogt, Ad.) 736. — Haloidderivate, relative Reaktionsfähigkeit (Spring u. Lecrenier) 663. — kalorimetrische Bestimmung im Eisen (Wiborgh, J.) 329. — Löslichkeit im Alkohol (Bloxam, A. G.) 418. — Nachw. durch Silberblech (Rinman, L.) 218. — schnelle Bestimm. im Eisen und Stahl (Périllon) 203. — volumetr. Best. in den durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzbaren Sulfiden (Weil, Fr.) 678. — Vork. auf der Insel Saba (Lunge, G.) 334.
Schwefelharnstoff, Derivate (Mac Gowan, G.) 196. 451.
Schwefelkohlenstoffvergiftung (Kaether, B.) 810.
Schwefelsäure als Trockenmittel (Morley, E. W.) 4. — arsenhaltige (Kissling, R.) 465. — Best. im Harn (Salkowski, E.) 541. — Einw. auf Gufseisen (Lunge; Gerster) 252. — gebundene, volumetr. Bestimm. (Knöfler, O.) 100. — Kondensation in den Bleikammern (Bornträger, H.) 106. — mafsanalyt. Bestimmung (Wilsing, H.) 490. — Reinigung (Kupferschläger) 33. — wässerige, Elektrolyse (Mac Leod, H.) 641. 789.
Schwefelwasserstoff als Gift (Belky, J.) 889.
Schweflige Säure, Einw. von Kupfer (Causse) 84. — acidim. Best. (Blarez, Ch.) 746.
Schweifs, Zusammens. (Mauméné, E.) 793.
Schweifseisen (Daelen; Sorby) 750.
Schweifswässer, Veränderung (Buisine, A.) 939.
Schwingungsknotentheorie (Teplow, W. N.) 786.
Sebacinsäure, Oxydation (Carette, H.) 118.
Seeluft, Gehalt an Mikroorganismen (Moreau und Miquel) 486.
Seewasserproben (Kliemetschek, A. und Sobieczky) 676.
Seidenspinner (Kellner und Kakizaki (S.), Matsuoka und Yoshii (T.) 945.
Seife, Best. des Harzes (Grittner u. Szilasi) 441. — (Wright und Thompson) 443.
Seifen, medizinische (Unna, P. G.) 462. — mit Sublimat (Geissler, E.) 287. — zum Waschen der Wolle (Mac Laren) 634. — Herst. aus Wollfett und Walkfett 287. — Zersetzung durch Wasser (Dechan und Maben) 35.
Seifenfabrikation, Chemie ders. (Wright u. Thompson) 399.
Seifenpulver, Unters. (Finkener) 783.
Selen, glasiges, Umwandlungswärme beim Übergang in metallisches Selen (Fabre, Ch.) 659. — Verhalten zum Lichte (Kalischer) 850.
Selenide, Bildungswärme (Fabre, Ch.) 758. — therm. Unters. (Fabre, Ch.) 660.
Selenwasserstoffsäure, Bildungswärme (Fabre, Ch.) 716.
Sesamöl, Nachw. im Olivenöl (Schädler, C.) 950.
Shoddywolle, mikroskop. Unters. (Focke, H.) 948.
Sicherheitslampe (Wolf) 684. — neue (Mercier) 655.
Siedepunkt, Analogie mit dem Schmelzpunkt (Groshans, J. A.) 66. — Bestimm. (Ramsay u. Young) 354. — Berechnung (Groshans, J. A.) 65.
Silber, elektrochemisches Äquivalent (Kohlrausch, F. und Kohlrausch, W.) 210. — Gegenwart von Sauersoff (Van der Plaats, J. D.) 906.
Silberblechschwefelprobe (Rinman, L.) 218.
Silbercarbonat (Johnson, G. St.) 790.
Silberchlorür, sogenanntes (Newbury, Sp. B.) 666.
Silberfarbe auf Messing 112.
Silberne Geräte, Putzen u. Reinigen 877.
Silbernitrat, Verb. mit alkalischen Nitraten (Ditte, A.) 6.
Silicium, Einfl. auf die Eigensch. von Gufseisen (Turner, Th.) 174. — Reduktion durch Kohle (Cowles, E. H. u. A. H. und Mabery) 116. — schnelle Bestimm. im Eisen u. Stahl (Périllon) 203. — Zustand im Gufseisen (Jordan und Turner) 296.
Siliciumplatin (Memminger, C. G.) 202.
Silicocarbonat, krystallisiertes aus Sodalauge (Rammelsberg, C.) 446.
Silikate, Aufschliefsen (Stolba, F.) 203.
Soda, Geschichte (Flückiger, F. A.) 107.
Sodarückstände, Verarbeitung auf Schwefel und Calciumsulfit (Kynaston, J. W.) 493.
Sojabohne (Stingl und Morawski) 724.
Sommerklima der Wohnungen (Fuchs, D.) 41.
Sonnenlicht, chem. Wirk. (Duclaux, E.) 923.
Sozolsäure (Serrant) 521.
Spaltpilze im Verdauungskanal (Miller, N.) 580.
Spaltpilzgärungen, Einfl. des Sauerstoffs (Buchner, E.) 13.
Spaltung von durch Kompensation optisch inaktiven Verbindungen (Bichat, E.) 365.
Sparteïn (Houdé, A.) 148. — (Merck, E.) 312.
Speichel, diastatische Wirkung (Chittenden und Smith) 314. 407.
Speisekonserven, hygieinische Bedeutung des darin enthaltenen Bleies (Rjältschevsky) 926.
Spektrum, Photographie (Eder, J. M.) 866.
Spezifische Gewichte (Perkin, W. H.) 129.
Spezifisches Gewicht, Best. (Lux, F.) 402. — Best. mit den gewöhnlichen Hebelwagen (Lux, F.) 658.
Spirituslampe mit Speiseapparat (Laube, G.) 897.
Sprengstoffe, neuere (Hilt) 621. — Analyse (Lunge, G.) 948.
Stachelbeerwein, Analyse (Marquardt, L.) 748.
Stärke, Alkoholgärung (Gayon u. Dubourg) 922. — Einw. von Diastase (Brown und Morris) 150. — Nachw. kleinster Mengen (Heinricher, E.) 741. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 564.
Stärkecellulose (Dafert, F. W.) 576.

Stärkedextrine (Hönig und Schubert) 881.
Stärkefabrikation, Gewinnung des Klebers (Rehwald, F.) 591. — Sauerwasser (Schütze, R.) 780.
Stärkegruppe, Beiträge zur Kenntnis (Dafert, F. W.) 574.
Stärkelösung, Färbung durch Chlorjod und Bromjod (Beckurts und Freytag) 454.
Stärkemehl, Verzuckerung (Cuisinier, L.) 614.
Stahl, Analyse (Sprenger) 949. — Best. von Chrom (Vignal, H.) 507. — Bestimm. des Phosphors (Kalmann, W.) 44. — (Mackintosh, J. B.) 378. — (Huss, N.) 681. — (Meineke, C.) 682. — Bestimm. der Phosphorsäure (Wood, E. Fr.) 100. — Eigensch. (Osmond u. Werth) 543. — mikroskopisches Gefüge (Daelen; Sorby) 750. — Nachw. von Kohlenstoff, Phosphor etc. (Périllon) 208. — Konservierung (Holdefleiss) 214.
Stannoammoniumsulfat (Longi, A.) 34.
Stannophosphowolframate (Gibbs, W.) 572.
Stannosulfat (Longi, A.) 34.
Staurolith, Analyse (Coloriano) 41.
Stearinsäure, Verbrennungswärme (Luginin, W.) 566.
Steingut mit Avanturinglasur (Pätsch, Th.) 816.
Steinkohlen, englische (Hudson) 588. — Erschöpfbarkeit in England (Lupton, S.) 74. — Vork. in Amerika (Zincken, C.) 202.
Steinkohlenchemie, Entwickelung (Muck, F.) 827.
Steinkohlenstaub, Gefahren für den Steinkohlenbergbau (Hilt, C.) 414.
Steinkohlenteeröl, Erkennung 815.
Sterilisieren von Blutserum (Rohrbeck, H.) 705.
Stickoxyd, volumetrische Zusammens. (Keiser, E. H.) 516. 850.
Stickoxydul als Gift (Belky, J.) 888. — volumetrische Zusammens. (Keiser, E. H.) 516.
Stickstoff, allotropische Modifikation (Williams, Miss K. und Ramsay, W.) 641. — atmosphärischer, Fixation im Ackerboden (Joulie, H.) 22. — Atomvolum (Wroblewski, S.) 529. — Aufspeicherung im Wiesenboden (Dehérain, P. P.) 152. — Bestimmung nach Kjeldahl (v. Asbóth, A.) 157. — (Arnold, C.) 337. — (Ulsch, K.) 375. — (Jodlbauer, M.) 433. — (Rindell und Hannin) 680. — Bestimm. im Hundeharn (Bohland, K.) 539. — Bestimm. in Steinkohlen und Koks (Schmitz, S.) 680. — Bestimm. im Wein (Kulisch, P.) 680. — Bestimm. im Herbivorenharn u. in der Milch (Weiske, H.) 857. — Bestimm. nach Kjeldahl, allgem. Anwendb. (Arnold, C.) 858. — Bestimm. im Boden (Baumann, A.) 858. — Best. der Stoffwechselprodukte (Pfeiffer, Th.) 347. 947. — Fixierung im kultivierten Boden (Joulie, H.) 726. — im tierischen Stoffwechsel (Tacke) 939. — volumetr. Bestimm. im Harn (Horbaczewski, J.) 680.
Stickstoffausscheidung, Einfl. des Antipyrins (Umbach, C.) 777.
Stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile, Best. (Schulze, E.) 680.
Stickstoffoxyd, Löslichkeit im Brom (Roozeboom, H. W. B.) 466.
Stickstoffoxydul, volumetrische Zusammensetzung (Keiser, E. H.) 850.
Stickstoffquellen der Pflanze (Hellriegel) 871. — (Gilbert) 872.
Stilben, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot u. Vieille) 563.
Stilbene, substituierte, Gewinnung aus substituierten Halogenbenzilen (Elbs K.) 942. — (Elbs und Bauer) 934.
Stoffwechsel bei den Crassulaceen (Kraus) 839. — des Schweines (Meissl, Strohmer und v. Lorenz) 777.
Stoffwechselprodukte, Bestimm. in tierischem Kot (Pfeiffer, Th.) 347. 947.
Stromstärken, Best. mit der Wage (Köpsel, A.) 865.
Strontian, Regenerierung aus Rückständen (v. Lippmann und Lunge) 219.
Strontiumcarbonat, Austreibung der Kohlensäure (Radot, R.) 752.
Strontiumtitanate, krystallisierte (Bourgeois, L.) 692.
Strontiumzucker, Darst. aus Melassen und Sirupen (Scheibler, C.) 220.
Strychnin (Löbisch und Schoop) 148. 456. — Abscheidung aus dem tierischen Organismus (Plugge, P. C.) 90. — Abscheidung aus Fettsubstanzen (Focke) 951. — Chromate dess. (Ditzler, Fr.) 441. — Reaktion (Flückiger, F. A.) 411.
Strychninsäure (Plugge, P. C.) 90.
Strychninvergiftung, Gegengift (Koch, E.) 811.
Strychnol (Löbisch u. Schoop) 456.
m-Styrol, Brechungsvermögen (Madan, H. J.) 73.
Sublimatseife (Geissler, E.) 287.
Succinylphenylhydrazin (Hötte, B.) 312.
Sulfantimonite, therm. Unters. (Berthelot) 132.
Sulfate, volumetr. Best. ohne Normallösungen (Quantin, H.) 948.
Sulfhydantoïne (Andreasch, R.) 71.
Sulfinsalze, welche das Äthylenradikal enthalten (Masson, O.) 309. 792.
Sulfitcellulose (Frank) 807. — chemische Prozesse bei der Fabrikation (Frank) 827.
Sulfite, Konstitution (Divers und Shimidzu) 791.
Sulfitzellstoffpapier (Hartig, E.) 153.
Sulfofuchsin (Cazeneuve, P.) 101. — Best. im Wein (Bellier, J.) 845. — charakterist. Reaktion (Blarez, Ch.) 412.
Sulfoleate (Müller-Jacobs, A.) 159.
Sulfonsäuren, neue (Monari, A.) 51.
β-Sulfophtalsäure (Rée, A.) 616. — und Derivate (Gräbe und Rée) 673.
β-Sulfopropionsäure (Rosenthal, Th.) 419.
Superoxyde als Oxydationsmittel (Pollacci) 241.
Sylvestren (Wallach, O.) 146.

Tartrate, neue, Zusammens. und Krystallform (Wyrouboff, G.) 929.
Tartronsäure, Neutralisationswärme (Gal u. Werner) 904.
Taurin, Derivate (James, J. W.) 668. 929.
Taurocholalsäure (Schotten, C.) 344.
Teerfarbstoffe, Nachw. im Wein (Cazeneuve, P.) 172. — (Holtermann do Rego, J.) 842. — Unterscheidung von Farbstoffen vegetabilischen Ursprungs 929.
Tellurbrechweinsteine (Klein, D.) 184.
Tellurige Säure (Klein, D.) 760.
Temperatur, kritische, Berechnung (Bartoli u. Stracciati) 401. — Bestimm. (Nadejdine, A.) 401.
Temperaturmessung im Erdinnern (Neubert) 110.
Terbinerden, Äquivalent (Lecoq de Boisbaudran) 293.
Terebenthen, Einw. von Pikrinsäure (Lextreit) 312.
Terephtalaldehyd (Löw, W.) 232.
Terpene (Wallach, O.) 146.
Terpentine, russische (Kingzett) 464.
Terpentinöl (Wallach, O.) 146. — (Soltsien, P.) 936. — Bildung (Bouchardat und Lafont) 312. — russisches (Wallach) 146. — Umw. in ein aktives Terpilen (Bouchardat u. Lafont) 146.
Terpilen, aktives, aus Terpentinöl (Bouchardat und Lafont) 146.
Terpilenol, inaktives, Synthese (Bouchardat und Lafont) 797.
Terpinen (Wallach, O.) 146.
Terpineol (Wallach, O.) 146.
Terpinolen (Wallach, O.) 146.
Tetraacetylisozuckersäure (Haarmann, R.) 451.
Tetrabenzylarsoniumverbindungen (Michaelis u. Paetow) 578.
Tetrachlorthiophentetrachlorid (Willgerodt, C.) 309.
Tetrachlorvinyläthyläther (Godefroy, L.) 421.
Tetrachlorxylol (Colson u. Gautier) 388.
Teträthylphosphonium, Salze (Letts und Collie) 270.
Tetrajodpyrrol, Darst. (Ciamician u. Silber) 385.
Tetramethoxydiamidodiphenyl (Bässler, A.) 671.
Tetramethylendiamin, Synthese (Ladenburg, A.) 935.
Tetramethylenmonochlorhydrin (Henry, L.) 169.
Tetramethylpiperidin (Canzoneri und Spica) 537.
Tetramethylthioninhydroxyd (Bernthsen, A.) 139.
Tetramidobenzoësäuren (Schiff, H.) 391.
Thalleiochinreaktion (Mylius, E.) 602. — (Vulpius, G.) 746.
Thallin, Synthese (Vulpius, G.) 856.
Thallium, Nachw. und Bestimm. bei Gegenwart von Blei (Werner, E. A.) 171.
Theeblätter, Zusammens. (Kellner, Makino, K. und Ogasawara, K.) 925.
Thermische Konstanten, Gesetz (Tommasi, D.) 266.
Thermoelektrische Maſsbestimmungen (Salzmann, Fr.) 513.
Thermoregulator für Brütöfen mit Petroleumheizung (Sahli, H.) 658. — für niedrige Temperaturen (Dafert, F. W.) 658. — mit elektrischem Glockensignal (Kalecsinski, A.) 658.
Thermoregulatoren (Rohrbeck, H.) 705.
Thermostaten (Rohrbeck, H.) 705.
Thiodiphenylamin (Bernthsen, A.) 137. 138.
Thioformcumidid (Senier, A.) 391.
Thioformtoluidid (Senier, A.) 391.
Thiokohlensäure, Amide, substituierte (Gebhardt, W.) 8.
Thionin (Bernthsen, A.) 137.
Thionol (Bernthsen, A.) 139.
Thionolin (Bernthsen, A.) 139.
Thomasschlacken (Holdefleiss) 15. — (Pieper) 95. — (Hoyermann, G.) 158. — (Drevermann) 160. — (Scheibler, C.) 285. — (Wagner, P.) 606 — (Martino, F. W.) 687. — (Stutzer, A.) 725. — (Fittbogen) 806. — (Fletcher, J.) 873. — (König) 925.
Thomasschlackendünger (Haupt, A.) 912.
Thomasschlackenmehl, Wert und Verwendbarkeit (Frank, A.) 806.
Thone, Hainstädter (Blomstrand; Strohecker) 642.
Thonerde, Bestimm. (Bayer, K. J.) 124. 682. — (E. B.) 682. — Best. in Phosphaten (Dyer, B.) 172. — (Jones, E. W. T.) 248. — Best. in Phosphaten und Düngern (Thomson, R. T.) 602. — Darst. 815.
Thor, Doppelphosphate (Troost u. Ouvrard) 594.
Thymol, Azo- u. Diazoverbindungen (Mazzari und Possetto) 136. — Einw. von Pikrinsäure (Lextreit) 312. — Wärmewert (Stohmann, Rodatz und Herzberg) 899.
Tiegelschmelzofen (Rössler) 160.
Tiemannit, krystallis. (Penfield, S. L.) 369.
Tierfasern, Untersch. von Pflanzenfasern (Molisch, H.) 830.
Tierkörper, Entstehung der aromat. Subst. (Salkowski, E.) 584.
Tiglinaldehyd (Lieben und Zeisel) 468.
Tiglinsäure, Derivate (Melikoff, P.) 910.
Titan, Trennung von Aluminium (Gooch, F. A.) 437. — Trennung von Eisen (Gooch, F. A.) 437. — Verbindungen (Freih. von der Pfordten, O.) 907.
Titansäure, Verbindung mit Phosphorsäure (Hautefeuille u. Margottet) 468.
Titrieren mit Seifenlösungen (Ellis, G. E. R.) 797.
Tolindole (Hegel, S.) 674.
Toluidin (Horwitz, A.) 822.
p-Toluidin, Disulfonsäuren (Richter, L.) 143. — Einw. auf Resorcin und Hydrochinon (Hatschek und Zega) 276.
p-Toluidinsulfat als Reagens für Salpetersäure (Rosenstiehl und Lauth) 123.

Weinsäure, Best. (Bornträger, A.) 955. — optische Eigenschaften (Bell, L.) 118. 760.
Weinstock, Bestandteile einzelner Organe (Hilger und Gross) 805.
Weifs, Lauth'sches (Bernthsen, A.) 138.
Weizenkorn, Verdaulichkeit (Kirchner) 590.
Werkblei, Entsilberung (Hofmann, H. O.) 748.
Whisky, Prüf. (Richardson, A.) 8.94
Widerstand, elektrischer, von Flüssigkeiten (Reinold) 402.
Wiesenboden, Bereicherung an Stickstoff (Dehérain, F. P.) 152.
Wismut, Antimoniate (Cavazzi, A.) 468. — krystallis. basische Sulfate (Athanasesco) 666.
Wismutsulfat, Einw. von Wasser (Hensgen, G.) 641.
Wolfram, schnelle Bestimm. im Eisen und Stahl (Périllon) 203. — Schwefelverbindungen (Corleis, E.) 643.
Wolframate, Titration (Schmidt, H.) 649.
Wolframsäureantimonigsäure (Gibbs, W.) 357.
Wolframsäurephosphorigsäure (Gibbs, W.) 357.
Wollhaar, Eigenschaften (Chludzinsky, W.) 750.
Wollkeratin, chemische Formel (Whiteley, R. Ll.) 200.
Wollschweifs vom Schaf, Zusammensetzung (Buisine, A.) 761.
Wurmsamen (Flückiger, F. A.) 213.

Xanthin, physiol. Wirk. (Filehne, W.) 939.
Xanthophyll, Krystallisierbarkeit (Reinke, J.) 313.
Xanthostrychnol (Löbisch und Schoop) 149. 456.
Xylenole, Wärmewert (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 898.
Xylenolsulfonsäure (Sartig, J.) 144.
Xylol, Brom- und Chlorderivate (Willgerodt und Wolfien) 817.
Xylolderivate (Colson u. Gautier) 387.
Xylolphtalid (Gresly, L.) 922.
Xylolsulfonsäure (Sartig, J.) 144.

Yttererde (Lecoq de Boisbaudran) 664. — Reinigung (Lecoq de Boisbaudran) 853.

Zelle, Stoffaufnahme (Pfeffer) 870.
Zellenthätigkeit (Liebreich) 811.
Zellkern, Chemie dess. (Kossel, A.) 345.
Zersetzungstemperatur von Salzen (Bailey, G. H.) 658.
Zimmtaldehyd, Kondensation mit Acetessigäther und Ammoniak (Epstein, W.) 144.
p-Zimmtcarbonsäure (Löw, W.) 232.
Zimmtcarbonsäuredibromid (Löw, W.) 232.
Zimmtsäure, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure (Hanriot) 534.
Zimmtsäuremethylketoxim (Jacoby, O.) 796.
Zink, Best. (Bein, S.) 740. — bleihaltiges, Verhalten beim Umschmelzen (Kraut, K.)
731. — gewichtsanal. Bestimm. (
L.) 249. — Trennung u. Bestim
A.) 379. 380. — Trennung von
durch Elektrolyse (Eliasberg, S.)
Verflüchtigung aus Neusilber (
R.) 183.
Zinkblende, asturische, Quecksil
(Soltsien, P.) 873.
Zinkchlorid, Verbindungen mit Chlor
stoff (Engel, R.) 568. — Verb. mit
(Engel, R.) 569.
Zinkhydroxyd, Einw. von Chlor. (
und Landolt, L.) 56.
Zinnbleilegierungen, Prüfung (W
O.) 491. — Einwirkung von Schw
und Salpetersäure (Basset, H.)
Gewinnung aus verzinnten Eisen
durch Elektrolyse (Smith, J.) 19
gierungswärme (Spring, W.) 789. —
nung von Antimon (Carnot, A.)
(Girard, H.) 949. — Trennung v
(Carnot, A.) 799. — Trennung u.
(Lesser, E.) 738.
Zinnchlorid, Darst. (Meilly, Fr.) 22
mit Chlorwasserstoff (Engel, R.)
Zinnoxyd, Verbindung mit Phosp
(Hautefeuille u. Margottet) 468.
Zinntetrāthyl, Darst. (Letts u. Co
Zirkon, Doppelphosphate (Troost u.
594. — Trennung und Bestimm
ley, G. H.) 172. 451.
Zirkonerde, Verb. mit Phosphorsäure
feuille und Margottet) 468.
Zirkonium, Trennung u. Bestimm
ley, G. H.) 682.
Zirkonlicht (Linnemann, E.) 260.
Zucker der Schneebeeren (Herma
lens) 196. — einiger Getreidesam
livan, C.) 86. 195. 519. — Fütter
such (Stutzer und Werner) 92
Werther, A.) 926. — Gärung d
(Ordonneau, Ch.) 392. — im Blut
J.) 479. — im Harn bei Rohrz
rung (Seegen, J.) 730. — in sü
toffeln (Müller-Thurgau, H.)
Nachw. im Harn (Einhorn, M.) 44
neue Verbindung (Herzfeld, A.)
optisch neutraler, in den Produ
Zuckerfabrikation (Leplay, H.)
Untersuchung (Berthelot) 835. —
zu Mastzwecken (Pfeiffer u. Leh
Zuckerarten, Verbrennungs- und
wärme (Berthelot und Vieille)
Zuckerfabrikation, Bestimm. der
(Burkhard, G.) 59.
Zuckerharnruhr, Pathologie (Zales
Zuckerindustrie Brasiliens 58. —
(Scheibler, C.) 332.
Zuckerkrisis (Liebscher, G.) 541.
Zuckerproduktion, Einfl. der Super
(Nantier, A.) 556.
Zuckerreaktionen, neue (Molisch,
Zuckerrübe, Entwickelung (Girard,
826.
Zuckerrüben, Zuckergehalt (Mare
Zwetschenbranntwein (Petrovitsch,

RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY** 13168
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK